N° D'ORDRE : 221/DE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN MINOUX

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène par le lithium.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 juin 1962 devant la Commission d'examen

MM. CH. SADRON... *Président*

L. SACKMANN.. } *Examinateurs*

J. PARROD.... }

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1962

N° D'ORDRE : 221/DE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN MINOUX

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène par le lithium.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 juin 1962 devant la Commission d'examen

MM. CH. SADRON... *Président*

L. SACKMANN.. } *Examinateurs*

J. PARROD.... }

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen : Professeur J.-H. VIVIEN.

Doyens honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.-J. MARESQUELLE.

Professeurs honoraires : Ed. BAUER, P. DE BEAUCHAMP, L. BOUNOURE, A. CHRETIEN, H. CARTAN, Cl. CHABAUTY, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, G. FOEX, H. GAULT, L. HACKSPILL, A. HEE, Mme A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, G. RIBAUD, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF.

PROFESSEURS

H. WEISS	T.	Physico-chimie des hydrocarbures.
G. HUGEL	T.	Chimie du pétrole.
R. BONNET	T.	Chimie biologique.
H.-J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale.
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
H. FORESTIER	T.	Chimie générale.
Ch. SADRON	T.	Physico-chimie macromoléculaire.
J. ROTHE	T.	Physique du globe.
P. LACROUTE	T.	Astronomie.
J.-H. VIVIEN	T.	Zoologie et embryologie expérimentale.
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du pétrole.
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie.
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et physique nucléaire.
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des fluides.
J. BYE	T.	Chimie minérale et chimie physique.
R. LOMBARD	T.	Chimie organique.
Mlle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire.
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale.
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et pétrographie.
P. JOLY	T.	Biologie générale.
H. BENOIT	T.	Physique générale.
J. L. KOSZUL	T.	Topologie.
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire.
G. MILLOT	T.	Géologie et paléontologie.
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du globe.
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie.
R. ROHMER	T.T.P.	Chimie.
Mlle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie.
Mlle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique.
R. THOM	T.	Analyse supérieure.
S. NIKITINE	T.	Physique générale.
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale.
B. WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique.
J. BRENET	T.T.P.	Chimie-physique.
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie.
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie.
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale.
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire.
R. CERF	T.T.P.	Physique.
M. BERGER	T.T.P.	Mathématiques.
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques.
P. TAGLANG	T.	Physique.
J.-P. LONCHAMP	P.S.C.	Physique.
J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des fluides.
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie.
J.-B. DONNET	T.T.P.	Chimie-physique.
R. ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique.
A. ROCHE	P.S.C.	Physique du globe.
L. HIRTH	T.	Microbiologie.
J. YOCCOZ	T.	Physique théorique.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES

J. PARROD	Chimie.
A. SIGOT	Zoologie.
J. COGNE	Géologie.
R. WEY	Chimie.
J. WUCHER	Physique.

A. Fuchs	Mathématiques.
M^me^ D. Magnac	Physique.
M^me^ M. Brini	Chimie.
A. Gallmann	Physique.
M. Daune	Physique.
J.-P. Adloff	Chimie nucléaire.
P. Miahle	Physiologie animale.
J. Gremillard	Mathématiques.
G. Perny	Physique.
J. Levisalles	Chimie.
D. Bernard	Méthodes mathématiques de la physique.
R. Baro	Physique.
G. Lapraz	Botanique.
H. Danan	Physique.
M. Zisman	Mathématiques.
E. Daniel	Physique.
F. Norguet	Mathématiques.
P. Chevallier	Physique.
J. Leray	Physique.
H. Duranton	Botanique.
R. Weiss	Chimie.
P. Cartier	Mathématiques.

Secrétaire : G. Saint-Pe.

Ce travail a été effectué de 1958 à 1962 au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg. Que son directeur, M. le Professeur Ch. SADRON trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour la formation de chercheur qu'il m'a ainsi permis d'acquérir. Que M. le Professeur H. BENOIT, directeur adjoint, accepte également ici mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier MM. les Ingénieurs généraux FLEURY et TAVERNIER, directeurs successifs du Service des Poudres, pour m'avoir permis d'entreprendre cette étude et M. l'Ingénieur général CORBU, directeur du Laboratoire Central des Poudres, pour l'intérêt qu'il lui a prêté et les facilités qu'il m'a accordées pour la mener à terme.

Que M. le Professeur J. PARROD, Chef du Service de Chimie du C.R.M., soit également assuré de ma reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués et le soin avec lequel il a bien voulu examiner mon travail.

Je remercie M. le Professeur L. SACKMANN qui m'a fait l'honneur de participer à mon Jury de thèse.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à M. V. SINN, Chargé de recherches au C.N.R.S., pour toutes les indications précieuses qu'il m'a fournies et pour les moyens matériels qu'il a pu mettre à ma disposition. Que M. C. ORTLIEB, Ingénieur-docteur, trouve également ici le témoignage de mes amicaux remerciements.

Je n'aurai garde d'oublier dans cette page ce que je dois à tous les chercheurs et techniciens du C.R.M., mais je tiens à citer particulièrement M. BEYL dont l'aide et le dévouement m'ont été si utiles.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548001_0017

A MA FEMME,

A MES PARENTS

A Monsieur Charles SADRON

A Monsieur Jacques PARROD

Hommages respectueux et reconnaissants

TABLE DES MATIÈRES

Page

INTRODUCTION 9

PREMIÈRE PARTIE

Étude de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène en solution dans le benzène par le *n*-butyl-lithium

A. Étude par diffusion de la lumière du milieu réactionnel 11
B. Étude cinétique de la polymérisation 13
C. Détermination de l'énergie d'activation ΔQ_p de la réaction de propagation 24
D. Conclusions de la première partie 27

DEUXIÈME PARTIE

Étude de la Polymérisation stéréospécifique de l'isoprène par le lithium métallique en milieu benzénique

A. Caractérisation de l'homogénéité de la polymérisation proprement dite 30
B. Caractère difonctionnel des organolithiens formés 33
C. Étude cinétique de la polymérisation 38
D. Conclusions de la deuxième partie 55

TROISIÈME PARTIE

Comportement particulier du lithium dans la polymérisation des diènes conjugués par les alcalins

A. Étude de la polymérisation de l'isoprène dans l'hexane par le sodium et le potassium 57
B. Polymérisation par les métaux alcalins d'autres diènes conjugués que l'isoprène 64

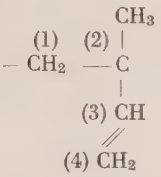
CONCLUSIONS GÉNÉRALES 69

PARTIE TECHNIQUE 71

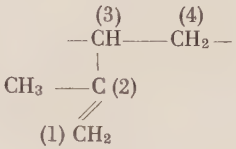
BIBLIOGRAPHIE 99

INTRODUCTION

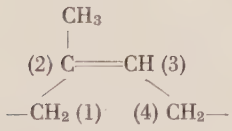
L'isoprène ou méthyl-2-butadiène est un diène conjugué dissymétrique, sa molécule peut donc s'additionner de quatre façons distinctes : en 1-2, 3-4, 1-4 cis ou 1-4 trans, comme cela est indiqué par les schémas ci-dessous :



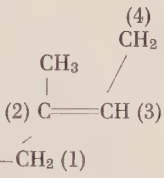
Addition en 1-2



Addition en 3-4



Addition en 1-4 cis



Addition en 1-4 trans

Remarquons qu'il est théoriquement possible de préciser dans ces quatre types d'addition si, en distinguant « tête » et « queue » des unités monomères, celles-ci se suivent régulièrement ou non dans la chaîne. En outre dans l'addition en 1-2 et 3-4 il faut encore noter la possibilité pour le polymère correspondant d'être eutactique ou atactique.

Lorsque dans une polymérisation d'isoprène, un seul de ces types d'addition intervient de façon prépondérante, le polyisoprène obtenu est dit stéréorégulier, et la polymérisation stéréospécifique. Ainsi la polymérisation de l'isoprène initiée par le lithium sous forme métallique ou organométallique en absence de composé polaire est stéréospécifique (1-2-3) : le polyisoprène obtenu comporte en effet 94 % d'unités monomères additionnées en 1-4 cis, le reste étant additionné en 3-4. Cette stéréorégularité disparaît lorsque l'atome de lithium de la liaison organométallique est solvaté par des composés polaires, basiques au sens de Lewis (4-5-6-7-8-9-10-11-12). Elle disparaît de même si le lithium, tête de colonne de la classification périodique des éléments, est remplacé par tout autre métal alcalin (11). En outre il n'y a pas lieu de considérer a priori que toute polymérisation de diène conjugué au moyen de lithium en milieu non polaire présente ce caractère stéréospécifique (13).

La polymérisation des diènes conjugués par les métaux alcalins est un phénomène connu depuis déjà un certain temps, les premiers brevets pris dans ce domaine remontent à 1910 (14-15-16-17). De nombreux travaux scientifiques ont été consacrés à ce type de polymérisation, parmi ceux-ci il faut surtout citer ceux de K. Ziegler qui ont été commencés en 1929. K. Ziegler avait déjà étudié l'influence de la nature du solvant et du métal alcalin sur la microstructure de ces polymères par des méthodes purement chimiques (18). Mais, vraisemblablement parce que celles-ci n'avaient pas la puissance des méthodes actuelles d'absorption de la lumière infrarouge, c'est seulement en 1956 que des chercheurs de la Société Américaine « Firestone » ont pu mettre en évidence que le lithium en absence de composé polaire permettait d'obtenir un polyisoprène stéréorégulier analogue au caoutchouc naturel d'hévéa, tous les deux étant essentiellement constitués d'unités monomères isopréniques additionnées en 1-4 cis (1-2-3). Outre l'intérêt de cette découverte dans l'élaboration des élastomères de synthèse (3-19-20-21), la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène par le lithium présente un intérêt d'ordre purement scientifique notamment dans le cadre du problème très actuel des polymérisations stéréospécifiques en général, où elle constitue en effet un cas spécialement intéressant : l'initiateur a l'avantage d'être simple et bien défini (ce qui n'est pas vrai pour les catalyseurs de type « Ziegler » (22-23-24) ou « Alfin » (25-26), la microstructure du polyisoprène s'étudie aisément par absorption de l'infrarouge (27-28-29-30) et de plus, comme nous le verrons, c'est un exemple de polymérisation stéréospécifique en phase homogène. C'est pourquoi la polymérisation par le lithium a suscité ces dernières années et suscite encore tant d'études que nous aurons l'occasion de citer tout au long de notre exposé.

Ces études ont été généralement effectuées en utilisant des initiateurs organolithiens solubles, notre travail porte au contraire plus spécialement sur les mécanismes de la polymérisation stéréospécifique par le lithium métallique. Dans la première partie de notre exposé nous rendrons compte, certes, de travaux relatifs à la polymérisation de l'isoprène par le butyllithium en milieu benzénique, mais ils ont été surtout faits en vue de rechercher des éléments qui soient caractéristiques de la polymérisation par organolithiens solubles et qui puissent être rapprochés des résultats acquis par l'étude de la polymérisation initiée par le lithium métallique. Cette dernière étude fera l'objet de la deuxième partie. Dans la troisième partie nous donnerons les résultats obtenus en utilisant d'autres métaux alcalins que le lithium et d'autres diènes conjugués que l'isoprène afin d'aborder d'une manière différente le problème de la stéréospécificité.

Enfin, après avoir tiré des conclusions générales des études précédentes, nous décrirons dans une partie technique les nombreux appareillages et modes opératoires, que nous avons spécialement conçus pour mener à bien nos expériences dans les conditions d'extrême pureté qu'elles exigeaient. Nous avons adopté cette façon de procéder pour ne pas trop alourdir l'exposé des études et de leurs résultats. Dans le texte, une parenthèse comprenant la lettre T suivie d'un numéro permettra d'effectuer un renvoi au chapitre voulu de la partie technique. De simples numéros entre parenthèses indiqueront les références bibliographiques.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION STÉRÉOSPÉCIFIQUE DE L'ISOPRÈNE EN SOLUTION DANS LE BENZÈNE PAR LE N-BUTYL-LITHIUM

A. ÉTUDE PAR DIFFUSION DE LA LUMIÈRE DU MILIEU RÉACTIONNEL : ISOPRÈNE, BENZÈNE, N-BUTYL-LITHIUM

L'intervention d'une surface dans l'orientation des molécules de monomère avant leur addition à la chaîne d'un polymère stéréorégulier en croissance est reconnue dans de nombreux cas de polymérisation stéréospécifique. Elle a même été souvent jugée indispensable avant que n'aient été découverts des exemples relativement moins nombreux de telles polymérisations en phase homogène (31-32-33-34). Il était donc intéressant d'examiner si dans le cas de la polymérisation de l'isoprène par le lithium la stéréospécificité résultait ou non d'une hétérogénéité du milieu réactionnel. Pour cela nous avons pensé que le plus simple était d'étudier par diffusion de la lumière l'éventuelle apparition d'une deuxième phase dispersée dans le mélange réactionnel constitué par de l'isoprène, du benzène et du n-butyl-lithium. A. Tobolsky avait bien déjà déduit d'un examen par effet Tyndall de ce milieu réactionnel que la polymérisation s'y déroulait en phase hétérogène et que la stéréospécificité pouvait en dépendre (5). Une telle hétérogénéité peut en effet résulter par exemple de l'insolubilité de l'alkenyl-lithium formé par addition du butyl-lithium à l'isoprène ou de l'association en grosses micelles insolubles des alkenyl-lithium. Mais d'un autre côté, d'autres auteurs (35) affirmaient, sans d'ailleurs le prouver, que cette polymérisation se déroulait en phase homogène. Un examen plus approfondi de la question s'imposait donc bien.

Principe de l'étude

La répartition angulaire de la lumière diffusée par une solution de particules dépend du rapport des dimensions de ces particules à la longueur d'onde du faisceau lumineux utilisé. Pour étudier l'homogénéité du milieu réactionnel considéré nous avons suivi, en cours de polymérisation, l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la direction d'observation. L'incrément d'indice $\frac{dn}{dc}$ du polyisoprène dans le benzène est inférieur à 0,01, donc négligeable, de sorte que le polymère formé, quels que soient sa masse moléculaire et son rayon de giration,

reste peu visible. La dissymétrie angulaire D de la lumière diffusée constitue donc un critère valable de l'homogénéité du milieu réactionnel (36). Nous rappelons que D est le rapport des intensités diffusées dans les directions faisant les angles de 45° et 135° avec la direction de la lumière incidente.

Résultats expérimentaux

Comme les organolithiens donnent, par action de l'oxygène, du gaz carbonique ou de l'eau, des produits insolubles dans le benzène, nous avons dû prendre de grandes précautions pour étudier par diffusion de la lumière, à l'abri de l'air et de l'humidité, le milieu réactionnel en cours de polymérisation. Nous avons réalisé pour cela une cellule étanche de diffusion dans laquelle les réactifs purifiés peuvent être introduits directement après filtration (T 521). Les détails sur la préparation, la purification et l'introduction des réactifs dans la cellule sont donnés dans la partie technique aux chapitres T 212, T 310, T 320 et T 521. Les mesures de diffusion de la lumière ont été faites immédiatement après le remplissage de la cellule, au moyen du photogonio-diffusomètre de Wippler et Scheibling (37).

Les différentes valeurs trouvées pour le rapport de dissymétrie D figurent dans le tableau I, elles apparaissent très voisines de l'unité, ce qui tend à prouver que les polymérisations se déroulaient en phase homogène. La stéréorégularité des polyisoprènes correspondants a été vérifiée par spectroscopie IR, à l'aide d'un appareil Perkin Elmer n° 21 et en utilisant la méthode de J. L. Binder et H. C. Ransaw (27). Notons que lorsque les précautions destinées à éviter des précipitations dues à des impuretés n'étaient pas parfaitement prises, les valeurs de D mesurées pouvaient aller jusqu'à 6, rendant ainsi compte des hétérogénéités parfois observées. Il semble donc bien que dans la polymérisation de l'isoprène par le lithium en milieu non polaire, la stéréospécificité ne nécessite pas l'action d'une surface.

Tableau I

Valeurs trouvées pour le rapport de dissymétrie D

Solution étudiée	Immédiatement après filtration	20 minutes après filtration	Le mélange polymérisé
Solution de BuLi dans le benzène de concentration 0,05 mole/l	D = 1,05		
Solution comportant 50 % de benzène et 50 % d'isoprène en volume et une mole de BuLi pour 250 mole d'isoprène	D = 1,10	D 1,15	
Solution comportant 25 % de benzène et 75 % d'isoprène en volume et une mole de BuLi pour 500 d'isoprène	D 1,08	D 1,20	D = 1,15

B. ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA POLYMÉRISATION DE L'ISOPRÈNE PAR LE N-BUTYL-LITHIUM EN MILIEU BENZÉNIQUE

Principe de l'étude

Notre but n'était pas a priori de faire ici une étude cinétique complète de la polymérisation de l'isoprène par le n-butyl-lithium en solution benzénique, mais de rechercher, grâce à cet exemple, s'il n'y avait pas un moyen aussi simple que possible de caractériser cinétiquement la polymérisation par les organolithiens en solvant non polaire.

Nous avons pour cela suivi systématiquement les vitesses de polymérisation de l'isoprène en fonction de sa concentration initiale I_o et de la concentration initiale B_o en n-butyl-lithium. Les réactifs ont été préparés, purifiés, dosés comme il est indiqué dans la partie technique aux chapitres T 212, T 310, et T 320. Les polymérisations ont été réalisées sous pression d'argon purifié (T 100 et T 330) dans des tubes de verre fermés par des robinets en acier inoxydable et agités dans une étuve maintenue à 30 °C.

Nous avons effectué trois séries d'expériences en donnant à la concentration initiale en monomère I_o les trois valeurs 0,56; 1,07 et 1,67 mole/l et en utilisant différentes valeurs de la concentration initiale en catalyseur B_o au plus égales à 35×10^{-3} mole/l.

Pour suivre les polymérisations nous avons employé une méthode gravimétrique (T 410) basée sur la détermination des poids du polymère contenu dans des échantillons de volume connu, prélevés régulièrement au cours des polymérisations.

Résultats expérimentaux

Cette méthode nous a permis de tracer, pour les différentes polymérisations, des courbes qui représentent la consommation de monomère en fonction du temps, soit $I_o - I(t)$, et dont les figures 1 et 2 donnent quelques exemples. Ces courbes, dites de polymérisation, ont une forme en S, qui est d'ailleurs d'autant plus marquée que le rapport $\frac{I_o}{B_o}$ est petit. Pour obtenir, à partir de telles courbes, des résultats quantitatifs aussi précis que possible dans le domaine des vitesses, nous avons donc considéré la pente P de leurs tangentes d'inflexion, égale au maximum atteint par la dérivée $-\frac{dI}{dt}$ pendant la polymérisation.

Les valeurs de P déterminées pour les différentes valeurs de I_o et B_o sont indiquées dans le tableau II. Les variations, à I_o constant, de log P en fonction de log B_o sont représentées sur la figure 3, tandis que les variations, à B_o constant, de log P en fonction de log I_o le sont sur la figure 4.

Définissons respectivement les ordres de P par rapport à B_o et I_o par les pentes de ces dernières courbes, c'est-à-dire : $\frac{\partial \log P}{\partial \log B_o}$ et $\frac{\partial \log P}{\partial \log I_o}$. Il apparaît que si l'ordre de P par rapport à I_o prend des valeurs auxquelles on peut s'attendre, puisqu'elles se trouvent sensiblement comprises entre 1 et 1,5, il n'en va pas de même pour l'ordre de P par rapport à B_o. En effet, nous pouvons constater que ce dernier est voisin de 1 pour les très petites valeurs de B_o, mais qu'il tend,

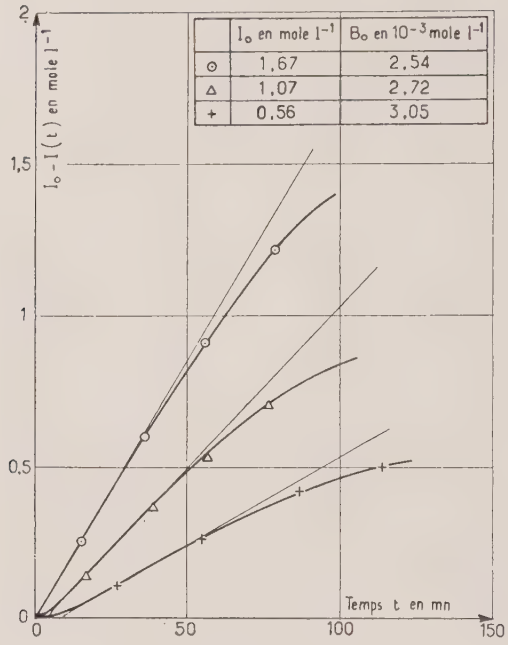


FIG. 1

Courbes de polymérisations initiées par le *n*-butyl-lithium à 30 °C

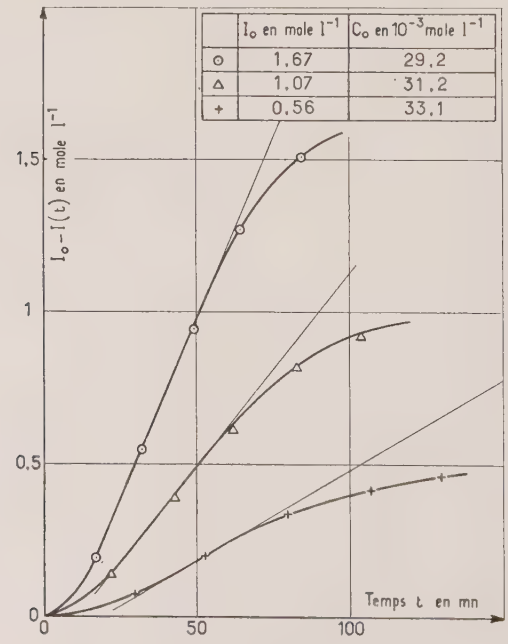


FIG. 2

Courbes de polymérisations initiées par le *n*-butyl-lithium à 30 °C

TABLEAU II

Vitesse maximum de polymérisation P (10^{-3} mole l^{-1} mn^{-1}) *en fonction des concentrations initiales en isoprène* I_o (mole l^{-1}) *et en buthyl-lithium* B_o (10^{-3} mole l^{-1}).

I_o \ B_o	1	1,09	1,14	2,54	2,72	3,05	5,21	5,57	5,87	12,1	12,9	13,7	29,2	31,2	33,1
1,67	8,34			17			20,7			22,9			24		
1,07		5,5			10,5			11,5			12,3			12,7	
0,56			3,1			5,25			5,5			5,76			5,97

lorsque B_o dépasse une valeur de l'ordre de 4×10^{-3} mole/l, vers des valeurs étonnamment faibles, comprises entre 0,06 et 0.04. Nous avions déjà eu connaissance d'un tel phénomène dans le cas de la polymérisation dans le benzène du styrène par le butyl-lithium. K. F. O'DRISCOLL et A. V. TOBOLSKY (38) d'une part et F. J. WELCH (39) d'autre part avaient en effet montré simultanément que la vitesse de cette polymérisation devenait constante pour des concentrations suffisamment élevées en butyl-lithium. Par la suite nous en avons trouvé des confirmations dans des études cinétiques de polymérisations en solvant non polaire par les organolithiens du styrène, de l'isoprène et du butadiène (40-41-42-43-44-45-46).

DISCUSSION

Proposons nous maintenant de retrouver les résultats précédents par le calcul en faisant sur le mécanisme réactionnel des hypothèses qui soient plausibles et aussi simples que possible.

Il est naturel d'admettre que dans la réaction d'initiation le n-butyl-lithium s'additionne à l'isoprène pour former un alkenyl-lithium et que la propagation résulte d'additions successives d'isoprène aux alkenyl-lithium formés. Comme cela est fait généralement, nous supposons que la constante de vitesse de propagation est indépendante de la longueur de la chaîne en croissance, nous la désignons par k_p, k_i étant celle d'initiation. k_i est à priori différent de k_p vu la forme en S des courbes de polymérisation.

Ce mécanisme réactionnel qui est le plus simple à pouvoir être envisagé se schématise ainsi en représentant la molécule d'isoprène par le symbole Is

$$\mathrm{Bu\,Li} + \mathrm{Is} \xrightarrow{k_i} \mathrm{Bu\,Is^-\,Li^+} \qquad \text{initiation.}$$

$$\mathrm{Bu\,Is^-_{x-1}\,Li^+} + \mathrm{Is} \xrightarrow{k_p} \mathrm{Bu\,Is_x^-\,Li^+} \qquad \text{propagation.}$$

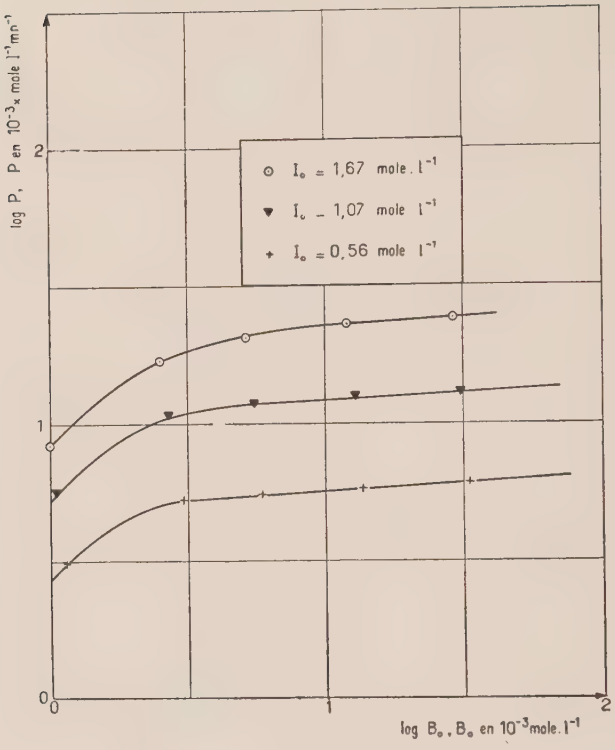


FIG. 3

Étude de l'ordre de P par rapport à B_o

Rappelons que I_o et B_o sont les concentrations initiales en isoprène et en butyllithium. Désignons par I et C les concentrations en isoprène et en centres actifs à l'instant t. Dans le cas considéré les centres actifs sont tous les alkenyl-lithium formés.

La vitesse de formation des centres actifs s'écrit :

$$\text{(I)} \qquad \frac{dc}{dt} = k_i (B_o - C) I$$

La consommation de monomère dans la réaction d'initiation étant négligeable, la vitesse de polymérisation est alors :

$$\text{(II)} \qquad -\frac{dI}{dt} = k_p CI$$

La valeur maximum P de la vitesse de polymérisation $-\frac{dI}{dt}$ est atteinte quand sa dérivée $-\frac{d^2I}{dt^2}$ est nulle.

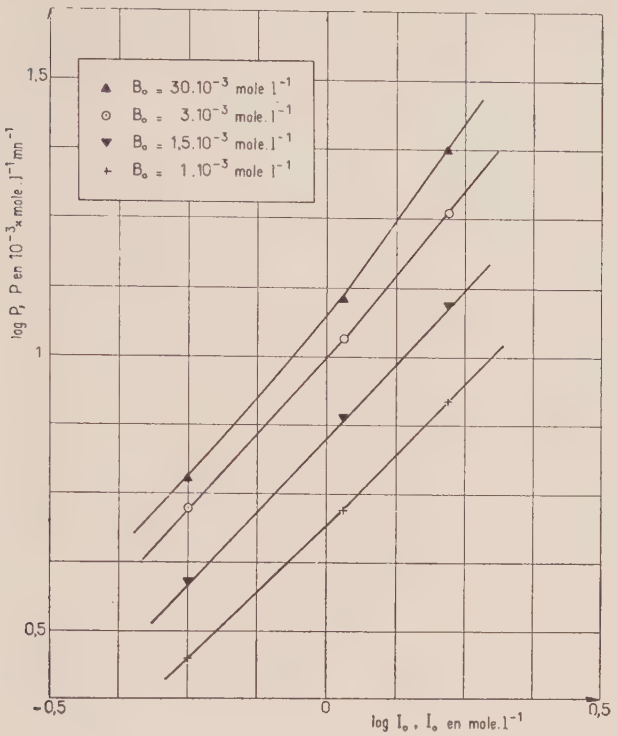


FIG. 4

Étude de l'ordre de P par rapport à I_o

D'après (II) :

(III) $$-\frac{d^2I}{dt^2} = k_p\left(C\frac{dI}{dt} + I\frac{dc}{dt}\right)$$

En remplaçant $\frac{dc}{dt}$ et $\frac{dI}{dt}$ par leurs expressions données par (I) et (II) nous voyons que $-\frac{d^2I}{dt^2}$ s'annule pour :

(IV) $$I = \frac{k_p C^2}{k_t (B_o - C)}$$

Portons cette expression de I dans (II) et posons $C = x B_o$, x est nécessairement compris entre 0 et I, il vient :

(V) $$P = \frac{k_p^2}{k_t} B_o^2 \frac{x^3}{1-x}$$

Le rapport des équations (I) et (II) donne une équation différentielle qui par intégration conduit à la relation suivante :

(VI) $$C + B_o \operatorname{Log}\left(1 - \frac{C}{B_o}\right) = \frac{k_t}{k_p}(I - I_o)$$

en portant (IV) dans (VI) et en remplaçant C par $x\,B_o$ nous obtenons :

$$\text{(VII)} \qquad \frac{x^2}{1-x} - x - \operatorname{Log}(1 - x) = \frac{k_i}{k_p}\frac{I_o}{B_o}$$

Cette équation en x ne peut être résolue, par suite il n'est pas possible d'écrire la fonction P (I_o, B_o) cherchée en portant dans (VI) la racine de (VII) comprise entre 0 et I. Nous allons donc nous borner à étudier les variations des ordres de P par rapport à I_o et B_o que nous définissons respectivement par $\frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} I_o}$ et $\frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} B_o}$.

D'après (VI) nous pouvons écrire :

$$\text{(VIII)} \qquad \frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} I_o} = \frac{d \operatorname{Log} \frac{x^3}{1-x}}{dx}\frac{dx}{dy}\frac{\partial y}{\partial I_o}\frac{d I_o}{d \operatorname{Log} I_o} = \frac{3-2x}{x(1-x)}\frac{dx}{dy}\frac{\partial y}{\partial I_o} I_o$$

Nous désignons par y (x) le premier membre de l'équation (VII). D'après (VII) nous avons alors :

$$\text{(IX)} \qquad I_o \frac{\partial y}{\partial I_o} = y$$

et

$$\text{(X)} \qquad \frac{dx}{dy} = \frac{(1-x)^2}{x(3-2x)}$$

il vient finalement :

$$\text{(XI)} \qquad \frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} I_o} = \frac{1-x}{x^2} y = \eta(x)$$

D'après (X), quand x varie de 0 à 1, $\frac{dy}{dx}$ reste positif et y croît constamment de 0 à $+\infty$.

Quand x tend vers 0, y est équivalent à $\frac{3x^2}{2}$ et η tend vers $\frac{3}{2}$.

Quand x tend vers 1, y est équivalent à $\frac{1}{1-x}$ et η tend vers 1.

En développant (XI) il vient :

$$\text{(XII)} \qquad \eta(x) = 1 - \frac{1-x}{x} - \frac{1-x}{x^2}\operatorname{Log}(1-x).$$

$$\text{(XIII)} \qquad \eta'(x) = \frac{1}{x^3}[2x + (2-x)\operatorname{Log}(1-x)]$$

$$\text{(XIV)} \qquad []' = 2 - \operatorname{Log}(1-x) - \frac{2-x}{1-x}$$

$$\text{(XV)} \qquad []'' = -\frac{x}{(1-x)^2}$$

Ainsi quand x croît régulièrement de 0 à 1, $[\ ]''$ reste négatif, $[\ ]'$ décroît de 0 à $-\infty$ et reste par suite négatif, $[\ ]$ décroît de 0 à $-\infty$, et η' demeure donc négatif. Finalement η, ordre de P par rapport à I_o, décroît régulièrement de $\frac{3}{2}$ à 1 et x croît régulièrement de 0 à 1 lorsque y croît de 0 à $+\infty$.

Nous calculons de même :

$$\text{(XVI)} \qquad \frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} B_o} = 2 + \frac{d \operatorname{Log} \frac{x^3}{1-x}}{dx} \frac{dx}{dy} \frac{\partial y}{\partial B_o} \frac{d B_o}{d \operatorname{Log} B_o} = 2 - \frac{1-x}{x^2} y$$

Par conséquent si l'ordre de P par rapport à I_o décroît régulièrement de $\frac{3}{2}$ à 1 lorsque $\frac{k_i}{k_p} \frac{I_o}{B_o}$ augmente de 0 à l'infini, l'ordre de P par rapport à B_o croît alors régulièrement de 1/2 à 1.

Le mécanisme simple de départ ne peut donc absolument pas rendre compte des ordres extrêmement faibles de P par rapport à B_o qui ont été trouvés expérimentalement. Il ne conduit à des ordres calculés compatibles avec les ordres mesurés que pour les valeurs élevées de $\frac{k_i I_o}{k_p B_o}$. Ces résultats pouvaient paraître évidents à priori, nous avons néanmoins fait ce calcul pour préciser l'influence sur les ordres de P par rapport à I_o et B_o du fait que la vitesse maximum P de polymérisation n'est pas atteinte lorsque tout le butyl-lithium est consommé et ceci d'autant moins que le rapport $\frac{k_i}{k_p} \frac{I_o}{B_o}$ est faible.

Des schémas réactionnels faisant intervenir des réactions de terminaison peuvent rendre compte de l'indépendance relative de la vitesse de polymérisation vis-à-vis de la concentration en initiateur organolithien. (38-41) Mais nous ne saurions les retenir, car si de telles réactions existaient, il ne serait jamais possible d'obtenir un polyisoprène très peu polydispersé (47), de masse moléculaire inversement proportionnelle à la concentration en butyl-lithium (10-48) et proportionnel au degré de conversion (4-48) comme cela a pu être réalisé. Mais surtout il serait difficile d'expliquer comment le produit de la polymérisation en solvant non polaire de l'isoprène par les organolithiens permet la polymérisation de nouvelles quantités d'isoprène et la préparation avec un excellent rendement de copolymères séquencés (49).

Nous adopterons donc le nouveau schéma réactionnel ci-dessous où il est tenu compte du phénomène, connu depuis assez longtemps déjà, de l'association réversible des molécules d'alkyl-lithium entre elles, lorsqu'elles sont en solution dans des solvants non polaires (50-51). Nous considérerons que seules les molécules de butyl-lithium non engagées dans les complexes d'associations peuvent réagir avec l'isoprène.

$$m\,\mathrm{Bu\,Li} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{Bu\,Li})_m \qquad \text{équilibre d'association}$$

$$\mathrm{Bu\,Li} + \mathrm{Is} \xrightarrow{k_i} \mathrm{Bu\,Is^-\,Li^+} \qquad \text{initiation}$$

$$\mathrm{Bu\,Is^-_{x-1}\,Li^+} + \mathrm{Is} \xrightarrow{k_p} \mathrm{Bu\,Is^-_x\,Li^+} \qquad \text{propagation}$$

K est la constante de l'équilibre d'association et m le nombre de molécules de butyl-lithium qui entrent dans la formation d'un complexe, m serait de l'ordre de 6 (50-51).

Conservons les notations adoptées plus haut et appelons b la concentration en butyl-lithium non associé. Les vitesses de formation des centres actifs alkenyl-lithium et de polymérisation s'écrivent comme dans le calcul précédent, en remplaçant toutefois $B_o - C$ par b.

(I) $$\frac{dc}{dt} = k_i b I$$

(II) $$-\frac{dI}{dt} = k_p C I$$

Appliquons la loi d'action de masse à l'équilibre d'association, il vient :

(III) $$\frac{b^m}{\frac{B_o - C - b}{m}} = K$$

Considérons que l'association soit assez forte pour que b soit négligeable devant $B_o - C$, nous avons dans ces conditions :

(IV) $$b = \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} (B_o - C)^{\frac{1}{m}}$$

(I) devient alors :

(V) $$\frac{dc}{dt} = k_i \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} (B_o - C)^{\frac{1}{m}} I$$

L'annulation de $\frac{d^2 I}{dt^2}$ a lieu ici pour :

(VI) $$I = \frac{k_p}{k_i \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}}} \frac{C^2}{(B_o - C)^{\frac{1}{m}}}$$

Ce qui conduit en posant encore $C = x B_o$ à :

(VII) $$P = \frac{k_p^2}{k_i \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}}} B_o^{\frac{3m-1}{m}} \frac{x^3}{(1-x)^{\frac{1}{m}}}$$

Le rapport des équations (II) et (V) donne une équation différentielle qui par intégration conduit à une relation entre I et C :

(VIII) $$B_o \frac{m-1}{m} \left[(B_o - C)^{\frac{m-1}{m}} - B_o^{\frac{m-1}{m}} \right] - \frac{m}{2m-1} \left[(B_o - C)^{\frac{2m-1}{m}} - B_o^{\frac{2m-1}{m}} \right] = \frac{k_i}{k_p} \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} (I - I_o)$$

En portant (VI) dans (VIII) et en remplaçant C par $x\,B_o$ nous obtenons :

$$(IX)\qquad (1-x)^{-\frac{1}{m}}\left[x^2+\frac{m}{2m-1}(1-x)^2-\frac{m}{m-1}(1-x)\right]+\frac{m^2}{(2m-1)(m-1)}$$
$$=\frac{k_i}{k_p}\left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} I_o\, B_o^{\ \frac{1-2m}{m}}$$

Cette équation en x ne peut pas non plus être résolue. Étudions les variations des ordres de P par rapport à I_o et B_o définis comme précédemment par $\frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} I_o}$ et $\frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} B_o}$.

D'après (VII) :

$$(X)\qquad \frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} I_o}=\frac{d\operatorname{Log}\dfrac{x^3}{(1-x)^{\frac{1}{m}}}}{dx}\frac{dx}{dz}\frac{\partial z}{\partial I_o}\frac{dI_o}{d\operatorname{Log} I_o}=\frac{3m(1-x)+x}{mx(1-x)}\frac{dx}{dz}\frac{\partial z}{\partial I_o}I_o$$

$z\,(x)$ représente le premier membre de (IX).

D'après (IX) :

$$(XI)\qquad \frac{dx}{dz}=\frac{m(1-x)^{\frac{1}{m}+1}}{x[3m(1-x)+x]}$$

$$(XII)\qquad \frac{\partial z}{\partial I_o}I_o=z$$

il vient en définitive :

$$(XIII)\qquad \frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} I_o}=\frac{(1-x)^{\frac{1}{m}}}{x^2}z=\zeta\,(x)$$

Ici encore x croît régulièrement de 0 à 1 et l'ordre de P par rapport à I_o, soit $\zeta\,(x)$, décroît régulièrement de $\frac{3}{2}$ à 1 lorsque z augmente de 0 à l'infini.

En effet :

Quand x croît de 0 à 1, $\frac{dz}{dx}$ reste positif et $z\,(x)$ croît régulièrement de 0 à $+\infty$.

Quand x tend vers 0, $z\,(x)$ est équivalent à $\frac{3}{2}x^2$ et $\zeta\,(x)$ tend vers $\frac{3}{2}$.

Quand x tend vers 1, $z\,(x)$ est équivalent à $(1-x)^{\frac{1}{m}}$ et $\zeta\,(x)$ tend vers 1.

En développant (XIII) il vient :

$$(XIV)\qquad \zeta\,(x)=1+\frac{m}{(2m-1)x^2}(1-x)^2-\frac{m}{(m-1)x^2}(1-x)$$
$$+\frac{m^2}{(2m-1)(m-1)x^2}(1-x)^{\frac{1}{m}}$$

$$\text{(XV)} \quad \zeta'(x) = -\frac{m}{(2m-1)(m-1)x^3}\left[x - 2m + 2m(1-x)^{\frac{1}{m}} + x(1-x)^{\frac{1}{m}-1}\right]$$

$$\text{(XVI)} \quad \left[\ \right]' = 1 - (1-x)^{\frac{1}{m}-1} + \frac{m-1}{m}x(1-x)^{\frac{1}{m}-2}$$

$$\text{(XVII)} \quad \left[\ \right]'' = \frac{(2m-1)(m-1)}{m^2}x(1-x)^{\frac{1}{m}-3}$$

quand x varie de 0 à 1, $[\ ]''$ reste positif, $[\ ]'$ croît de 0 à $+\infty$ et reste par suite positif, $[\ ]$ croît de 0 à $+\infty$, $\zeta'(x)$ reste donc négatif, et $\zeta(x)$ est une fonction régulièrement décroissante de x. Finalement lorsque z croît de 0 à l'infini, ζ ordre de P par rapport à I_o décroît régulièrement de $\frac{3}{2}$ à 1.

Nous calculons de même :

$$\text{(XIV)} \quad \frac{\partial \operatorname{Log} P}{\partial \operatorname{Log} B_o} = \frac{3m-1}{m} + \frac{d \operatorname{Log} \dfrac{x^3}{(1-x)^{\frac{1}{m}}}}{dx}\frac{dx}{dz}\frac{\partial z}{\partial B_o}\frac{dB_o}{d \operatorname{Log} B_o}$$

$$= -\frac{3m-1}{m} + \frac{1-2m}{m}\frac{(1-x)^{\frac{1}{m}}}{x^2}z$$

Par conséquent si l'ordre de P par rapport à I_o décroît régulièrement de $\frac{3}{2}$ à 1 lorsque $\frac{k_i}{k_p} I_o B_o^{\frac{1-2m}{m}}$ croît de 0 à l'infini, l'ordre de P par rapport à B_o croît alors régulièrement de $\frac{1}{2m}$ à 1.

m étant égal à 6, nous voyons que l'ordre théorique minimum de P par rapport à B_o est de $\frac{1}{12}$. Expérimentalement nous avons déterminé des ordres encore très inférieurs à ce rapport pour les valeurs les plus faibles de $\frac{I_o}{B_o}$. Il apparaît donc que la seule association réversible des molécules de butyl-lithium reste encore insuffisante pour expliquer nos résultats expérimentaux.

Nous envisagerons donc le nouveau schéma réactionnel, ci-dessous, où s'associent non seulement les alkyl-lithium mais aussi les alkenyl-lithium formés et d'après lequel seules les molécules d'organolithiens non associées peuvent réagir avec l'isoprène. Pour simplifier nous considérerons que les complexes d'association formés ne contiennent des organolithiens que d'un seul de ces deux types :

$m\,\mathrm{Bu\,Li} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{Bu\,Li})_m$ équilibre d'association du butyl-lithium

$\mathrm{Bu\,Li} + \mathrm{Is} \xrightarrow{k_i} \mathrm{Bu^-\,Is\,Li^+}$ initiation

$m'\,\mathrm{Bu\,Is_x^-\,Li^+} \overset{K'}{\rightleftharpoons} (\mathrm{Bu\,Is_x^-\,Li^+})_{m'}$ équilibre d'association des alkenyl-lithium

$\mathrm{Bu\,Is_x^-\,Li^+} + \mathrm{Is} \xrightarrow{k_p} \mathrm{Bu\,Is_{x+1}^-\,Li^+}$ propagation

m' désigne le nombre de molécules d'alkenyl-lithium qui entrent dans la constitution d'un complexe et K' désigne la constante de l'équilibre d'association correspondant.

Nous conserverons les notations utilisées plus haut et nous appellerons γ la concentration totale des alkenyl-lithium, C désignant toujours la concentration des centres actifs c'est-à-dire ici les alkenyl-lithium non associés.

Les lois d'action de masse correspondant aux deux équilibres envisagés conduisent à :

(I) $$b = \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} (B_o - \gamma - b)^{\frac{1}{m}}$$

(II) $$C = \left(\frac{K'}{m'}\right)^{\frac{1}{m'}} (\gamma - C)^{\frac{1}{m'}}$$

Les vitesses de formation des alkenyl-lithium et de polymérisation sont alors :

(III) $$\frac{d\gamma}{dt} = k_i \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} (B_o - \gamma - b)^{\frac{1}{m}} I$$

(IV) $$-\frac{dI}{dt} = k_p \left(\frac{K'}{m'}\right)^{\frac{1}{m'}} (\gamma - C)^{\frac{1}{m'}} I$$

Afin de poursuivre le calcul, nous supposerons que B_o est assez grand pour qu'à l'inflexion γ soit encore négligeable devant B_o et nous supposerons l'association assez forte pour que b soit petit devant B_o ainsi que C devant γ. Nous parvenons ainsi au système d'équations différentielles suivant :

(V) $$\frac{d\gamma}{dt} = k_i \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} B_o^{\frac{1}{m}} I$$

(VI) $$-\frac{dI}{dt} = k_p \left(\frac{K'}{m'}\right)^{\frac{1}{m'}} \gamma^{\frac{1}{m'}} I$$

Le rapport de ces deux équations conduit à une équation différentielle dont l'intégration donne :

(VII) $$\frac{m'}{m'+1} \gamma^{\frac{m'+1}{m'}} = (I_o - I) \frac{k_i}{k_p} \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{K'}{m'}\right)^{-\frac{1}{m'}} B_o^{\frac{1}{m}}$$

L'annulation de $\frac{d^2I}{dt^2}$ permet d'écrire :

(VIII) $$\gamma^{\frac{m'+1}{m'}} = \frac{I}{m'} \frac{k_i}{k_p} \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{K'}{m'}\right)^{-\frac{1}{m'}} B_o^{\frac{1}{m}}$$

la combinaison de (VII) et (VIII) donne :

(IX) $$I = \frac{m'+1}{m'+2} I_o$$

et P prend l'expression suivante :

$$(X) \qquad P = \frac{m'+1}{m'+2} k_p \left(\frac{K'}{m'}\right)^{\frac{1}{m'}} \left[\frac{m'+1}{m(m'+2)} \frac{k_i}{k_p} \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{K'}{m'}\right)^{-\frac{1}{m'}}\right]^{\frac{1}{m'+1}} B_0^{\frac{1}{m(m'+1)}} I_0^{\frac{m'+2}{m'+1}}$$

Cette nouvelle expression (X) de P est enfin susceptible de rendre compte des résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les valeurs de B_o supérieures à 4×10^{-3} mole/l. En effet d'après (X) l'ordre de P par rapport à B_o est $\frac{1}{6(m'+1)}$, il peut atteindre les faibles valeurs mesurées expérimentalement si nous donnons à m' des valeurs de l'ordre de 2 ou 3.

Il est ainsi montré en définitive que la polymérisation de l'isoprène dans le benzène par le *n*-butyl-lithium doit les caractères particuliers de sa cinétique à l'association réversible des molécules de *n*-butyl-lithium et aussi des alkenyl-lithium formés. Le dernier schéma réactionnel proposé plus haut illustre ce phénomène, mais il ne saurait prétendre constituer une description rigoureuse de la réalité. En particulier il est très possible que m' dépende de la longueur des chaînes en croissance et que les alkyl-lithium et les alkenyl-lithium s'associent également entre eux. Ce dernier point s'accorderait avec le fait que la viscosité d'une solution benzénique de macrolithiens provenant de la polymérisation d'isoprène par le *n*-butyl-lithium diminue par addition de *n*-butyl-lithium (42). Ce dernier aurait pour action de se substituer en partie aux macrolithiens dans leurs complexes d'association.

C. DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION ΔQ_p DE LA RÉACTION DE PROPAGATION DANS LA POLYMÉRISATION DE L'ISOPRÈNE DANS LE BENZÈNE PAR LE N-BUTYL-LITHIUM

Nous avons cherché à déterminer cette énergie d'activation ΔQ_p, pour caractériser le mécanisme stéréospécifique qui intervient précisément au niveau de la réaction de propagation.

D'après l'étude cinétique précédente, l'association des organolithiens, qui peut rendre la polymérisation très complexe, devient négligeable lorsque la concentration totale en organolithiens présents dans la solution est faible, le schéma simple suivant du mécanisme de la polymérisation est alors correct :

$$Bu\,Li + Is \xrightarrow{k_i} Bu\,Is^- Li^+ \qquad \text{initiation}$$

$$Bu\,Is_{x-1}^- Li^+ + Is \xrightarrow{k_p} Bu\,Is_x^- Li^+ \qquad \text{propagation}$$

Pour étudier uniquement la réaction de propagation nous avons par conséquent utilisé comme initiateur une solution d'alkenyl-lithium obtenue en polymérisant 20 cm³ d'isoprène dans 400 cm³ d'une solution environ 5×10^{-4} normale de *n*-butyl-lithium dans le benzène. Puis, suivant la méthode gravimétrique (T 410)

utilisée dans les essais précédents, nous avons suivi la vitesse de polymérisation de 2,5 cm³ d'isoprène ajoutés à 50 cm³ de la solution précédente d'initiateurs macroorganolithiens en opérant à différentes températures T. De grandes précautions ont été prises (T 100) pour que la concentration en centres actifs C_o demeure identique d'un essai à l'autre. Comme nous le verrons, ceci est en effet nécessaire à la détermination de ΔQ_p, alors que la connaissance exacte de C_o n'est pas utile, il suffit que C_o soit assez faible pour que l'association des organolithiens soit négligeable. L'identité de C_o d'un essai à l'autre a été contrôlée par la mesure des masses moléculaires des polyisoprènes obtenus finalement. Ces masses moléculaires mesurées par diffusion de la lumière dans le cyclohexane (T 520) sont indiquées dans le tableau III.

Au cours de chacune de ces polymérisations la concentration en centres actifs doit être constante et égale à $C_o . \log \frac{I}{I_o}$ doit être proportionnel au temps t suivant la relation (II) qui résulte de l'intégration de (I).

(I) $$-\frac{dI}{dt} = k_p C_o I$$

(II) $$\log \frac{I}{I_o} = k_p (\log e) C_o t$$

Pour chaque essai nous avons pu effectivement mettre en évidence une telle linéarité comme le montre la figure 5. Les valeurs de $k_p C_o$, que nous avons été alors en mesure de déterminer, figurent dans le tableau III.

TABLEAU III

Valeurs de $k_p C_o$ et M_w pour des polymérisations initiées avec une même solution de macroorganolithiens

T en °K	313	323	333	343
$k_p C_o$ en 10^{-3} . mn^{-1}	4,5	9,9	20,9	38,1
M_w	170.000	185.000	183.000	165.000

La constante de vitesse k_p a pour expression en fonction de la température absolue T :

(III) $$k_p = Ze^{\frac{\Delta Q_p}{2T}}$$

par conséquent, $\log k_p C_o$ est de la forme :

(IV) $$\log k_p C_o = -\frac{\log e}{2T} \Delta Q_p + \text{Constante}$$

En portant sur un graphique (figure 6) log k_p C_o en fonction de $\frac{1}{T}$ nous avons effectivement obtenu des points alignés suivant une droite dont la pente nous a permis de déterminer $\Delta Q_p = 15\ k\,cal.$

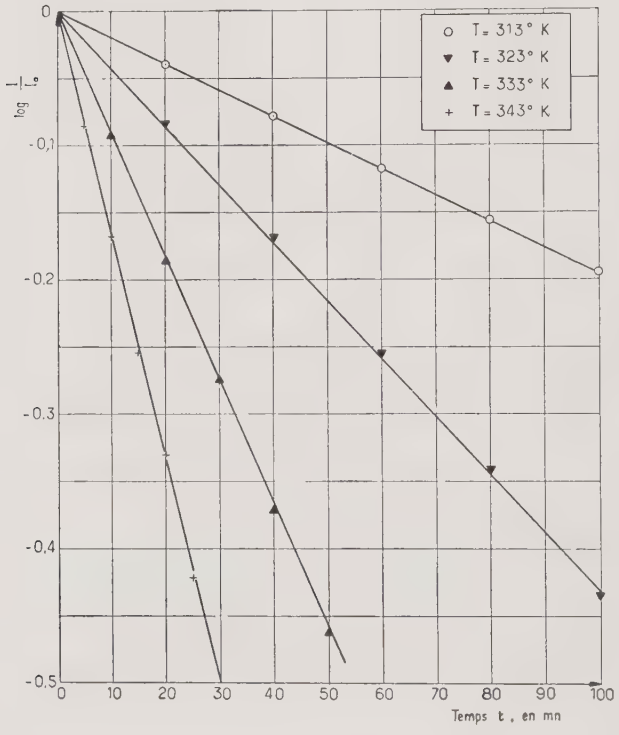


Fig. 5

Variations de log $\frac{I}{I_o}$ en fonction du temps pour des polymérisations initiées avec une même solution de macroorganolithiens à différentes températures

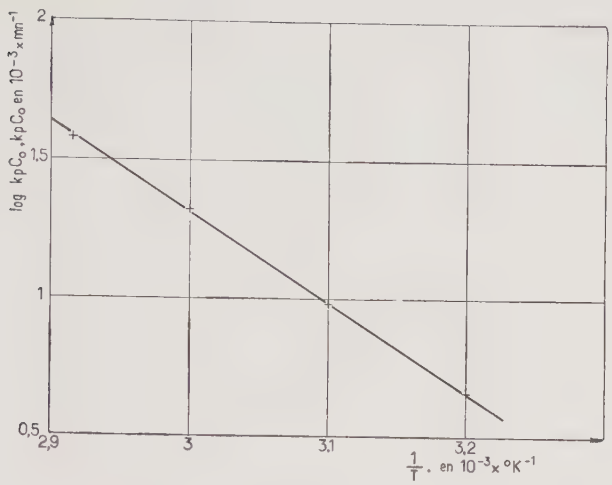


FIG. 6

Détermination de l'énergie d'activation ΔQ_p dans la polymérisation initiée par des macroorganolithiens

D. CONCLUSIONS DE LA PREMIÈRE PARTIE

Les études précédentes, conformément au but poursuivi, nous ont fourni deux éléments cinétiques caractéristiques de la polymérisation de l'isoprène par les organolithiens en milieu non polaire. Nous avons déterminé l'énergie d'activation de la propagation et surtout nous avons montré comment les composés organolithiens peuvent s'associer réversiblement lorsqu'ils sont concentrés et comment cette association limite le nombre de centres actifs tout en permettant à chaque extrémité organométallique d'initier une chaîne macromoléculaire.

Mais nous pouvons aussi tirer de ces travaux des enseignements relatifs à la stéréospécificité de la polymérisation de l'isoprène par le lithium en absence de composés polaires. Cette stéréospécificité ne nécessite pas l'action d'une surface, contrairement à ce que A. TOBOLSKY avait initialement proposé (5). Notre étude par diffusion de la lumière ne nous a pas permis de mettre en évidence une hétérogénéité quelconque du milieu réactionnel autre que celle qui résultait parfois d'impuretés, et d'autre part nos résultats cinétiques impliquent que la polymérisation se fait en phase homogène.

D'après le mécanisme réactionnel que nous avons retenu, la polymérisation se fait uniquement par additions successives d'isoprène aux organolithiens non associés. Le caractère stéréospécifique de la polymérisation ne peut donc pas non plus être expliqué par l'action des complexes d'association qui pourraient intervenir soit, d'après F. PATAT (53), par la nature particulière de leur liaison carbone lithium, soit d'après A. TOBOLSKY (11), par l'effet d'encombrement stérique qu'ils pourraient créer à l'extrémité des chaînes en croissance. D'ailleurs il a été montré que le polyisoprène est d'autant plus stéréorégulier que la concentration en lithium est faible (10) et que par conséquent l'association est moins marquée.

Il apparaît donc que la stéréospécificité résulte du mécanisme d'action particulier de la liaison C-Li seule sur la molécule d'isoprène. Ainsi ramené à ce stade, le problème de la stéréospécificité demande encore de plus amples informations, à défaut desquelles il nous est même difficile de formuler des hypothèses. Nous nous contenterons de citer celle que M. le Professeur J. Parrod donne dans son cours. D'après cette hypothèse, compatible avec nos résultats, la tendance à l'hybridation des orbitales électroniques de l'atome de lithium permettrait la formation intermédiaire d'un complexe cyclique entre une molécule d'isoprène en configuration cis et une molécule d'organolithien au niveau de la liaison C-Li.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION STÉRÉOSPÉCIFIQUE DE L'ISOPRÈNE PAR LE LITHIUM MÉTALLIQUE EN MILIEU BENZÉNIQUE

Dans ses travaux sur la polymérisation des dièmes conjugués par les métaux alcalins ZIEGLER s'était efforcé de montrer comment la polymérisation se faisait par additions successives du monomère à des composés organoalcalins formés par action du métal sur le monomère. Il y était d'ailleurs parvenu de façon incontestable dans le cas de polymérisations effectuées en solvant polaire au moyen du lithium. Il avait pu ainsi doser les organolithiens formés au cours de la polymérisation dans l'éther éthylique du 2-3 diméthyl-butadiène par le lithium métallique (54). Il avait considéré que dans les autres cas de tels composés organoalcalins intervenaient encore mais que, leur vitesse de formation étant très inférieure à la vitesse de polymérisation, ils se trouvaient toujours en concentration bien trop faible pour pouvoir être mis nettement en évidence.

Des études plus récentes faites par absorption de l'infrarouge (6), montrent que les poly-isoprènes obtenus avec le lithium métallique, comme avec les composés organolithiens, présentent des microstructures identiques, qui ne dépendent que de la nature du solvant; en particulier, si celui-ci n'est pas polaire, le polyisoprène est stéréorégulier. En outre nous avons vu que l'action d'une surface n'est pas nécessaire à la stéréospécificité de la polymérisation par le lithium, par suite il n'y a pas lieu de penser a priori, comme l'avait fait H. MARK (55), que le réseau cristallin du lithium joue un rôle dans cette stéréospécificité, en orientant les molécules d'isoprène avant leur polymérisation. Il est ainsi suggéré que la réaction de propagation se fait par un même mécanisme, que l'initiateur soit organométallique ou métallique. Dans ce deuxième cas interviendrait encore la liaison C-Li active responsable de la stéréospécificité, comme nous l'avions conclu en fin de première partie.

Mais l'atome de lithium de cette liaison organométallique ne pourrait-il pas rester dans le réseau métallique, ce qui aurait pour effet de retenir le polymère en croissance à la surface du lithium? Cette hypothèse ne doit pas être rejetée d'emblée. D'après M. SZWARC (56), l'initiation de la polymérisation par les métaux alcalins se fait par transfert d'un électron du métal à une molécule de monomère. Le cation alcalin qui apparaît alors peut rester ou non dans le réseau métallique suivant que son énergie de solvation par le solvant est faible ou non. Quand le

solvant n'est pas polaire l'extrémité carbanionique active de la chaîne en croissance reste alors fixée à la surface du métal. Lorsque cette chaîne est assez grande, le gain d'entropie procuré par son détachement de la surface devient suffisant pour permettre sa terminaison par perte d'ion H^-, formation d'hydrure métallique et apparition d'une double liaison terminale. Dans notre étude de la polymérisation de l'isoprène par le lithium métallique en solvant non polaire, nous chercherons donc d'abord si cette polymérisation se fait par l'intermédiaire de composés organolithiens solubles ou si elle se fait au niveau de la surface métallique. Nous préciserons ensuite le mécanisme retenu.

A. CARACTÉRISATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ DE LA POLYMÉRISATION PROPREMENT DITE DE L'ISOPRÈNE PAR LE LITHIUM MÉTALLIQUE DANS LE BENZÈNE

Principe de l'étude

Pour résoudre cette question initiale de l'homogénéité nous avons tenu compte des considérations suivantes :

Si la polymérisation est un phénomène de surface du type proposé par Szwarc, la vitesse de polymérisation doit être constamment proportionnelle à la surface du métal présent dans le milieu réactionnel, tandis que la masse moléculaire du polymère doit être indépendante de cette surface. Si au contraire la polymérisation se fait par l'intermédiaire de composés organolithiens solubles, ce qui précède ne peut plus être vérifié. De plus il doit même être possible en prenant de grandes surfaces de lithium d'obtenir des concentrations en organolithiens assez fortes pour qu'ils puissent s'associer entre eux. La vitesse de polymérisation peut devenir alors indépendante de la surface du métal tandis que la masse moléculaire du polyisoprène formé est d'autant plus grande que cette surface est petite.

Choix de la forme du lithium métallique pris comme initiateur

Initialement, nous avions cherché à utiliser des surfaces de lithium géométriquement définies. Nous avions réalisé des montages qui nous permettaient de suivre dilatométriquement des polymérisations initiées soit avec des films de lithium de surface variable obtenus par vaporisation sous vide dans l'appareil même de polymérisation (T 422), soit avec des fils de lithium de longueurs différentes extrudés directement dans le milieu réactionnel (T 423). Mais nous avons dû abandonner ces procédés car ils ne conduisaient pas à des expériences reproductibles. Les états de surface n'étaient jamais identiques et l'influence des impuretés inévitables ne pouvait être négligée, vu la petitesse des surfaces utilisées (quelques centimètres carrés).

A l'occasion de ces premiers travaux nous avions néanmoins pu faire quelques remarques intéressantes : En absence d'agitation énergique le polyisoprène formé se développait manifestement à la surface du métal. Ce fait, sur l'explication duquel nous reviendrons, nous incitait à penser que la polymérisation était un phénomène de surface. Ce polymère n'avait pas tendance à se dissoudre car il était réticulé et ceci d'autant plus que la température de polymérisation était élevée.

La couche de polymère en croissance qui adhérait ainsi sur le métal parvenait alors à le désagréger mécaniquement et pouvait ainsi augmenter sa surface. D'autres exemples d'une telle désagrégation du catalyseur solide par le polymère en croissance avaient d'ailleurs été déjà signalés (57-58). Il était donc difficile de considérer qu'un accroissement du nombre de centres actifs au cours de ces polymérisations correspond nécessairement à la formation d'organolithiens solubles actifs comme avaient pu le penser H. E. Diem, H. Tucker et C. F. Gibbs (57).

Nous nous sommes alors tournés vers l'emploi de lithium sous forme très divisée. Nous avons d'abord préparé dans l'autoclave même de polymérisation le lithium spongieux résultant de la décomposition sous vide de la combinaison liquide de l'ammoniac et de la quantité voulue de lithium (60). Mais là aussi nous n'avons pas réussi à obtenir des polymérisations reproductibles. Il était difficile d'assurer la décomposition dans les mêmes conditions et surtout de faire varier la surface du catalyseur dans un rapport connu, en jouant sur le poids de lithium mis en jeu et sur la surface du support inerte. Finalement nous avons été en mesure d'obtenir des polymérisations reproductibles par utilisation d'une fine suspension de lithium dans le benzène, cette dernière étant préparée par agitation rapide dans de la vaseline de lithium fondu, puis par lavage au benzène et filtration du produit qui en résulte (T 210). C'est donc sous cette forme que nous avons employé le lithium dans toutes les expériences de cinétique citées par la suite.

Expériences

Nous avons suivi par dilatométrie les polymérisations d'une même solution d'isoprène dans le benzène en prenant, pour les initier, différentes quantités d'une même suspension de lithium dans le benzène. Nous avons pris de très fortes doses de lithium pour favoriser la formation éventuelle d'organolithiens, diminuer l'influence des impuretés et travailler à faible viscosité. Pour cette dernière raison nous avons aussi adopté une faible concentration d'isoprène : 0,5 mole/l. Les polymérisations ont été réalisées dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 250 cm^3, muni d'un dilatomètre et maintenu à 30 °C grâce à une circulation d'eau dans une double enveloppe. Des billes en acier ont été placées dans l'autoclave, soumis à un mouvement planétaire, pour assurer l'agitation du milieu, et renouveler par écrasement la surface du lithium. Des détails sur les caractéristiques de cet autoclave et sur la conduite de ces expériences sont données dans la partie technique au chapitre T 421.

Les variations de la consommation de monomère, soit $I_o - I(t)$, au cours de ces différents essais sont représentés par les courbes I de la figure 7. Il apparaît que, sauf dans la période initiale, ces courbes sont pratiquement identiques.

C désignant toujours la concentration en centres actifs nous écrivons encore :

$$-\frac{dI}{dt} = k_p C I \qquad (1)$$

d'où :

$$k_p C = -\frac{dI}{dt}\frac{1}{I}$$

Les variations de $k_p C$ sont donc calculables à partir des courbes I, elles sont représentées par les courbes II de la figure 7. Celles-ci montrent que dans nos essais les concentrations en centres actifs croissent rapidement au début pour tendre

ensuite vers des valeurs limites très peu différentes. Les pentes initiales des courbes II sont sensiblement proportionnelles aux poids de lithium. Les masses moléculaires des polyisoprènes recueillis en fin de polymérisation (niveau constant dans le dilatomère) ont été déterminées par viscosité (61), elles varient très nettement en raison inverse des quantités de lithium. Tous ces résultats sont résumés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Résultats cinétiques des polymérisations initiées avec de fortes quantités de lithium métallique

Numéro de l'essai	1	2	3
Poids de lithium en g	13	5,9	2,7
Pente initiale π_o des courbes (II) en $10^{-5} \times mn^{-2}$.	11,2	5,25	2,6
Pente maximum P des courbes (I) en 10^{-4} mole l^{-1} mn^{-1}	9,4	8,65	7,75
Masse moléculaire moyenne M_w	96.000	192.000	350.000

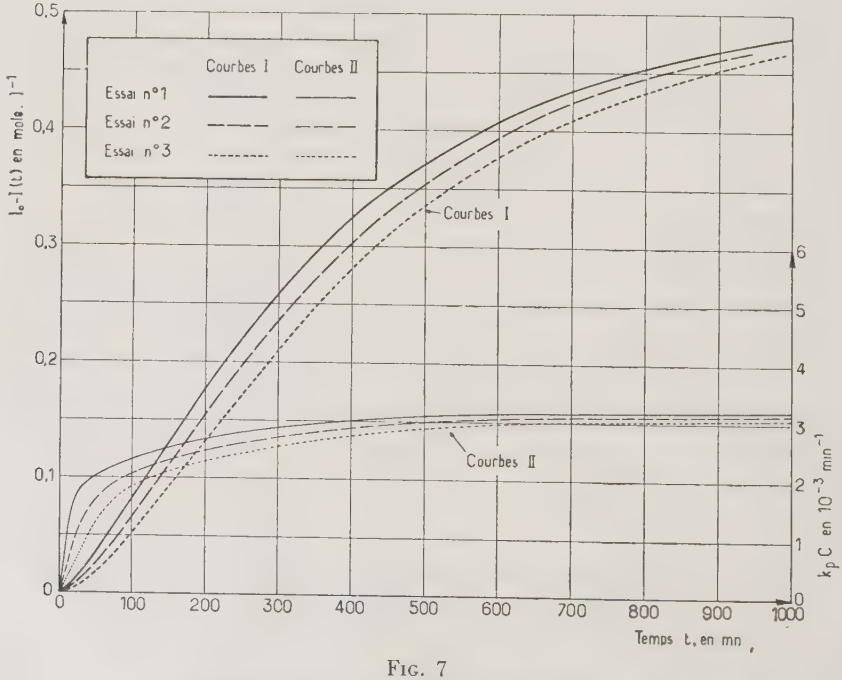


FIG. 7

Courbes de polymérisations obtenues avec de fortes quantités de lithium métallique

D'autre part, avec le milieu réactionnel de l'essai n° 2 filtré (T 213), nous avons réussi à initier et à suivre par méthode gravimétrique (T 410) la polymérisation à 30 °C de l'isoprène, avec une concentration initiale de 0,5 mole/l. La valeur de la vitesse de polymérisation initiale, $-\left(\frac{dI}{dt}\right)_o$ que nous avons mesurée est de 15×10^{-4} mole l^{-1} min^{-1}, alors que dans les polymérisations précédentes la valeur maximum P de $\frac{dI}{dt}$ est de $9{,}4 \times 10^{-4}$ mole l^{-1} min^{-1}. Si donc du lithium a pu traverser le filtre, il ne peut être tenu pour seul responsable de la nouvelle polymérisation observée.

Conclusion

Nous avons montré plus haut comment la polymérisation de l'isoprène, en solvant non polaire, par le lithium métallique, se fait vraisemblablement par l'intermédiaire de liaisons C-Li. Le nombre de ces liaisons, formées par action de l'isoprène sur le lithium, doit être d'autant plus grand qu'il y a plus de lithium. Or d'après ce qui précède la vitesse de polymérisation peut être pratiquement indépendante de la quantité de lithium mise en jeu. Par conséquent les composés envisagés, porteurs des liaisons C-Li actives, ne sauraient rester fixés au métal. Ce point semble confirmé par l'essai de réinitiation cité en dernier lieu. Il faut qu'une interaction entre ces liaisons C-Li puisse limiter le nombre de liaisons actives à un instant donné tout en permettant à chacune d'elles d'initier une chaîne macromoléculaire, ceci pour tenir compte des variations importantes des masses moléculaires avec la quantité de lithium. Si nous nous reportons aux résultats acquis dans la première partie, nous sommes alors conduits naturellement à admettre la formation de composés organolithiens solubles, qui ne sont actifs que lorsqu'ils ne sont pas engagés dans des complexes d'association réversible entre eux.

B. CARACTÈRE DIFONCTIONNEL DES ORGANOLITHIENS FORMÉS DANS LA POLYMÉRISATION EN MILIEU BENZÉNIQUE DE L'ISOPRÈNE PAR LE LITHIUM MÉTALLIQUE

Les expériences de K. Ziegler (54) montrent que dans le cas de la polymérisation des diènes conjugués en solvant polaire, les composés organoalcalins qui interviennent portent deux liaisons carbone-métal. K. Ziegler avait rapproché ce point des résultats de Schlenk (62-63-64) sur l'addition des métaux alcalins aux composés insaturés. Mais comme la polarité du solvant joue un rôle considérable dans ces réactions, il nous a paru utile d'examiner si l'organolithien qui intervient dans la polymérisation, en solvant non polaire, de l'isoprène par le lithium métallique est aussi difonctionnel. Dans ce but nous avons été guidés par les considérations suivantes :

Si l'organolithien obtenu par action du lithium sur l'isoprène est difonctionnel, la chaîne de polyisoprène qu'il initie possède deux extrémités actives et peut

donc conduire, en absence d'isoprène et en présence de styrène, à un copolymère constitué par une séquence de polyisoprène placée entre deux séquences théoriquement identiques de polystyrène. Si, au contraire, cet organolithien est monofonctionnel, le copolymère susceptible d'être obtenu ne doit plus comporter qu'une séquence de polystyrène accolée à une séquence de polyisoprène.

La distinction entre ces deux types de copolymères séquencés peut être faite en coupant la chaîne de polyisoprène par une oxydation ménagée, qui ne dégrade pas le polystyrène : la masse moléculaire du polystyrène du copolymère à deux séquences reste inchangée tandis que celle du copolymère à trois séquences est divisée par deux. Toutefois, cette dernière valeur ne saurait être atteinte dans la pratique comme cela ressort de l'étude théorique qui suit.

Supposons que la polymérisation de l'isoprène par le lithium métallique conduise à des chaînes de polyisoprène A, théoriquement actives aux deux extrémités. En fait, à cause d'impuretés inévitables, certaines chaînes A sont complètement désactivées et d'autres deviennent monofonctionnelles. La polymérisation de styrène initiée par ces chaînes fournit par suite un mélange de copolymères séquencés B_1AB_2 et AB_3. Supposons, ce qui est normal, qu'une même fonction $f(M)$ représente la distribution numérique des masses moléculaires de chacune des séquences B_1 et B_2 et que la distribution correspondant à B_3 soit représentée par $f(M)$ à un facteur constant près. Nous désignerons par m_w et m_n les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre de ces séquences B :

$$m_w = \frac{\int_o^\infty M^2 f(M)\, dM}{\int_o^\infty M f(M)\, dM} \qquad m_n = \frac{\int_o^\infty M f(M)\, dM}{\int_o^\infty f(M)\, dM}$$

Cherchons tout d'abord la masse moléculaire moyenne en poids μ_w du polystyrène contenu dans les copolymères à trois séquences B_1AB_2. Si M_1 et M_2 désignent les masses moléculaires des deux séquences B_1 et B_2, le nombre de chaînes de masse moléculaire comprise entre $(M_1 + M_2)$ et $M_1 + M_2 + d(M_1 + M_2)$ est :

$$\frac{f(M_1)\, dM_1 f(M_2)\, dM_2}{\int_o^\infty f(M)\, dM}$$

Si P désigne le poids total de polystyrène et β la fraction pondérale de polystyrène engagé dans les copolymères à trois séquences, le poids de polystyrène dans les copolymères à trois séquences est α P et par suite il vient :

$$\mu_w = \frac{\int_o^\infty \int_o^\infty (M_1 + M_2)^2 f(M_1) f(M_2)\, dM_1\, dM_2}{\alpha P \int_o^\infty f(M)\, dM}$$

ou encore :

$$\mu_w = 2\frac{\int_o^\infty M^2 f(M)\, dM}{\alpha P} + 2\frac{\left[\int_o^\infty M f(M)\, dM\right]^2}{\alpha P \int_o^\infty f(M)\, dM}$$

$\frac{\alpha P}{2}$ n'est rien d'autre que le poids de polystyrène des séquences B_1 égal à celui des séquences B_2, d'où :

$$\mu_w = m_w + m_n = (1 + \beta)\, m_w$$

en appelant β le rapport $\frac{m_n}{m_w}$, β, inférieur ou égal à 1, est d'autant plus faible que les séquences B sont polydispersées. La masse moléculaire moyenne en poids M_w du polystyrène total est

$$M_w = \alpha\mu_w + (1 - \alpha)\, m_w$$

soit en remplaçant μ_w par $(1 + \beta)\ m_w$:

$$M_w = (1 + \alpha\beta)\, m_w$$

α et β sont tous deux inférieurs à 1, par suite le rapport des masses moléculaires M_w et m_w du polystyrène déterminées avant et après ozonolyse est inférieur à 2, il n'est égal à 2 que si les séquences B de polystyrène sont monodispersées et si toutes les chaînes ont gardé leurs deux extrémités actives.

Préparation des copolymères

Pour éviter la destruction des organolithiens toutes les manipulations furent effectuées sous atmosphère d'argon purifié (T 330), y compris les purifications des réactifs (T 100, T 310, T 311, T 320). Toutes les polymérisations ont été effectuées à 30 °C en milieu benzénique. Les produits de polymérisation ont été précipités par du méthanol, en présence d'antioxydant (le paratertiobutylcatéchol), et séchés à température ordinaire sous un vide de 10^{-2} mm Hg.

Nous avons d'abord préparé des copolymères de structure connue, afin d'éprouver la méthode précédente de caractérisation des copolymères séquencés d'isoprène et de styrène. Nous avons utilisé pour cela un initiateur monofonctionnel, le butyl-lithium. Dans un premier essai (I) du styrène, de l'isoprène et du styrène ont été polymérisés complètement et successivement. Dans un deuxième essai (II) l'isoprène a été d'abord polymérisé, puis le styrène. En suivant cet ordre nous avons pu nous assurer que les chaînes de polystyrène obtenues dans les conditions de polymérisation adoptées ne contiennent pas d'unités monomères isoprèniques. En effet, comme nous le verrons, la masse moléculaire du polystyrène du copolymère produit dans cet essai (II) n'est pas modifié par l'oxydation.

Pour initier la polymérisation du styrène au moyen de chaînes actives de polyisoprène préparées sur lithium et exemptes de ce métal nous avons dans un troisième

essai (III) appliqué la technique de réinitiation citée dans le chapitre précédent (T 213).

Dans toutes ces polymérisations une couleur orangée se manifeste lors de la polymérisation du styrène.

Oxydation des copolymères

Pour couper les chaînes de polyisoprène sans dégrader celles du polystyrène nous avons utilisé une technique d'ozonolyse inspirée de celle de Barnard (65) : 1 g de polymère et 2 g de sulfure de dibutyle sont dissous dans 40 cm^3 de chloroforme. Dans cette solution maintenue à — 25 °C barbote pendant le temps voulu un courant d'ozone, qui correspond à un débit de 24 mg d'ozone par minute. La solution est ensuite précipitée par le méthanol et filtrée, puis le filtrat est traité à l'eau bouillante, lavé au méthanol et séché sous vide. Le sulfure de dibutyle, dont la réactivité vis-à-vis de l'ozone est intermédiaire entre celle du polyisoprène et celle du polystyrène, permet d'éviter que l'ozone ne dégrade le polystyrène, dès que le polyisoprène vient à être totalement oxydé. Nous l'avons préparé par action du bromure de butyle sur le sulfure de sodium anhydre dans l'éthanol à l'ébullition (66). Nous avons ozonolysé dans ces conditions un polystyrène de masse initiale 310.000; l'étude par diffusion de lumière de sa masse moléculaire en fonction du temps de passage de l'ozone nous a montré que si ce temps n'excède pas 10 mn la masse moléculaire du polystyrène reste constante.

Controle de la composition des copolymères

La composition de nes produits est connue d'avance; en effet, les monomères sont polymérisés en proportions connues, et d'autre part, le temps d'ozonolyse de 8 mn adopté suffit théoriquement pour que nos échantillons ozonolysés ne contiennent plus que du polystyrène. Nous avons tenu néanmoins à vérifier leur composition en dosant le polystyrène par des mesures d'absorption des infrarouges, sur des solutions à 3 p. 100 de nos produits dans le sulfure de carbone. Nous avons utilisé la bande d'absorption du polystyrène à 14,29 μ qui se trouve dans un domaine de longueurs d'onde, où n'absorbent ni le sulfure de carbone, ni le polyisoprène stéréorégulier obtenu avec le lithium (T 510).

Étude par diffusion de la lumière des masses moléculaires du polystyrène dans les copolymères

On sait qu'en choisissant un solvant tel que l'incrément d'indice d'un des deux composants du copolymère soit nul, on détermine directement la masse moléculaire moyenne en poids de l'autre composant (67). Nous avons donc utilisé le chlorobenzène comme solvant, car, comme nous l'avons vérifié, l'incrément d'indice du polyisoprène préparé avec le lithium est alors inférieur à 0,01, donc négligeable. Nous avions choisi un tel solvant en tenant compte de la courbe tracée par Altgelt K. et Schulz G. V. (68), qui donne l'incrément d'indice du caoutchouc d'Hévéa en fonction de l'indice du solvant. Pour effectuer ces mesures de masse moléculaire par diffusion de lumière, sans que les chaînes de polyisoprène ne soient dégradées par l'oxygène, des précautions efficaces ont du être prises (T 520).

Résultats

Le tableau V donne les caractéristiques du polystyrène des copolymères I, II, III préparés dans les trois essais précédents.

Tableau V

Caractéristiques des copolymères séquencés isoprène-styrène numérotés I, II et III

		Numéro du copolymère		
		I	II	III
Taux (%) du polystyrène..	Avant ozonolyse...	86	80	70
	Après — ...	100	100	95
Masse moléculaire.....	Avant — ...	580.000	1.075.000	330.000
	Après — ...	420.000	1.050.000	200.000
Rayon (Å) de giration.....	Avant — ...	340	450	220
	Après — ...	270	430	160

Conclusions

Notons d'abord que la masse moléculaire du polystyrène dans les copolymères I et III diminue notablement, ce qui prouve que nous avions effectivement un rendement élevé en copolymères. Par suite, si des réactions de transfert ou de terminaison ont lieu au cours de ces polymérisations, comme cela a pu être suggéré (38-41), elles ne sauraient être importantes. D'autre part, les résultats obtenus avec les copolymères I et II légitiment la méthode utilisée pour caractériser le copolymère III. Le rapport des masses moléculaires du polystyrène dans ce copolymère III avant et après ozonolyse est de 1,65; ce n'est pas la valeur théorique 2 annoncée, mais comme nous l'avons montré plus haut, cette différence est très vraisemblablement due aux impuretés, qui peuvent ne désactiver qu'une des extrémités des chaînes initiatrices de polyisoprène, et à la polydispersité des chaînes de polystyrène. Ces expériences montrent donc que la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène par le lithium se fait par l'intermédiaire d'un composé dilithien.

En admettant, comme le propose M. Szwarc (56) que par transfert d'un électron du lithium au monomère M il se forme initialement un ion radical :

$$Li + M \longrightarrow Li^+ \, {}^-M^{\cdot}$$

nous pouvons penser que le dilithien, ainsi mis en évidence, résulte soit d'une dimérisation de cet ion radical :

$$2Li^+ \, {}^-M^{\cdot} \longrightarrow Li^+ \, {}^-M\,M^-\, Li^+$$

soit du transfert d'un nouvel électron du lithium à l'ion radical :

$$Li^+ \ {}^-M^{\cdot} + Li \longrightarrow Li^+ \ {}^-M^- Li^+$$

Ces deux dernières réactions peuvent d'ailleurs survenir après addition de nouvelles molécules de monomère à l'ion radical. L'hypothèse de la formation d'un tel ion radical dans l'action des alcalins sur les monomères insaturés n'est d'ailleurs pas sans fondement. L'extrémité radicalaire a pu être caractérisée dans certains cas par des copolymérisations (69) ou par résonance paramagnétique du spin de l'électron non apparié (70). Dans la polymérisation de l'isoprène par le lithium métallique, en solvant non polaire, la disparition des radicaux suivant l'une des réactions précédentes doit être en général plus rapide que leur formation ou que leur réaction sur le monomère. En effet, aucune trace de polymérisation radicalaire non stéréospécifique (tableau XI) ne se manifeste dans la microstructure du polyisoprène, qui est aussi stéréorégulier que celui qui est obtenu dans les mêmes conditions avec le butyl-lithium. Toutefois, dans le cas de la polymérisation en phase vapeur ou en solution sans agitation, il est possible que les radicaux diffusent plus difficilement dans la couche visqueuse de polymère qui se forme à proximité du métal, et que le solvant éventuellement utilisé ne dilue pas assez vite en absence d'agitation. Dans ces conditions les extrémités radicalaires se recombinent difficilement, il en résulte les réticulations, observées plus haut, d'autant plus importantes que la température est élevée. Le polymère formé est alors très peu soluble et il reste au contact du métal. En outre dans le cas de l'initiation de la polymérisation de l'isoprène par le coesium et le rubidium, plus électropositifs, les ions radicaux se forment peut-être assez vite pour qu'une polymérisation radicalaire ne soit pas impossible, elle rendrait compte du faible taux d'addition en 1-4 cis observé (tableau XI, page 63).

C. ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA POLYMÉRISATION STÉRÉOSPÉCIFIQUE DANS LE BENZÈNE DE L'ISOPRÈNE PAR LE LITHIUM MÉTALLIQUE

Étude théorique

Après avoir caractérisé les centres actifs de cette polymérisation nous nous sommes proposés d'établir une théorie mathématique simple de sa cinétique et de la confronter ensuite avec les résultats d'expériences. En fait nous n'avons pas abordé l'étude générale de ce problème qui, comme nous l'avons vu, est rendu particulièrement complexe par l'association réversible des organolithiens entre eux et par la multitude des réactions susceptibles d'intervenir dans la formation du composé dilithien. Nous avons fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

La concentration en organolithiens est assez faible pour que les effets de leur association soient négligeables.

Le transfert d'un électron du lithium au monomère conduit à un ion radical qui dès sa formation donne instantanément naissance à un composé dilithien. La vitesse d'apparition dans la solution du composé dilithien initial, également actif à ses deux extrémités organométalliques, peut alors être mise sous la forme :

$$(I) \qquad \frac{dD}{dt} = K_i SI$$

S, D, I désignant respectivement la surface du lithium, la concentration en dilithien et la concentration en isoprène. Comme dans le cas de la polymérisation par le butyl-lithium, il n'y a pas de réaction de transfert de chaîne ni de terminaison. La consommation de monomère dans les réactions d'initiation est suffisamment faible pour que la vitesse de polymérisation ait l'expression :

$$(II) \qquad -\frac{dI}{dt} = 2k_p DI$$

La constante de vitesse de propagation pour chaque extrémité active du dilithien étant prise égale à k_p quelle que soit la longueur de la chaîne en croissance.

L'intégration du système d'équations différentielles (I) et (II) nous donne :

$$(III) \qquad I = I_o - \frac{k_p D^2}{K_i S}$$

$$(IV) \qquad D = \sqrt{I_o \frac{K_i S}{k_p}} \quad th\left(\sqrt{I_o \frac{K_i S}{k_p}}\, k_p t\right)$$

Étant donné cette expression en tangente hyperbolique, la courbe D (t) présente une tangente d'inflexion à l'origine dont la pente n'est autre que :

$$(V) \qquad \left(\frac{dD}{dt}\right)_o = K_i S I_o$$

Lorsque la concentration en dilithien a la valeur D et qu'elle croît de dD, il apparaît par unité de volume dD nouvelles macromolécules. Lorsque cette concentration aura atteint la valeur finale Δ, ces dD macromolécules auront une masse moléculaire M telle que :

$$(VI) \qquad M = \int_D^{\Delta} 68 \frac{1}{D} \frac{dI}{dD}\, dD = \int_D^{\Delta} 68 \frac{2k_p}{K_i S}\, dD = 136 \frac{k_p}{K_i S} (\Delta - D)$$

En supposant qu'à chaque instant tous les dilithiens présents dans la solution se développent d'égale façon.

La masse moléculaire moyenne en poids M_w du polymère final est par définition :

$$(VII) \qquad M_w = \frac{\int_o^{\Delta} M^2\, dD}{\int_o^{\Delta} M\, dD}$$

comme d'après (VI) dD est proportionnel à dM il vient :

$$(VIII) \qquad M_w = \frac{\int_o^{\mu} M^2\, dM}{\int_o^{\mu} M\, dM} = \frac{2}{3}\mu$$

μ désigne la masse moléculaire finale des premières macromolécules formées, d'après (VI) :

$$\mu = 136 \frac{k_p}{K_i S} \Delta \qquad \text{(IX)}$$

et compte tenu de (III)

$$\mu = 136 \sqrt{\frac{k_p}{K_i S} (I_o - I)} \qquad \text{(X)}$$

Finalement M_w prend l'expression :

$$M_w = \frac{272}{3} \sqrt{\frac{k_p}{K_i S} (I_o - I)} \qquad \text{(XI)}$$

Le polymère final étant polydispersé, précisons la fonction $f(M)$ de répartition numérique de ses masses moléculaires, telle que $f(M)\, dM$ représente le nombre de macromolécules dont la masse moléculaire est comprise entre M et $M + dM$. Ce nombre n'est autre que dD, d'après (VI) il vient alors immédiatement :

$$f(M) \quad \frac{K_i S}{136 k_p} \qquad \text{(XII)}$$

la fonction $f(M)$ présente ainsi la particularité d'être constante.

Étude expérimentale

Les polymérisations d'isoprène qui nous ont servi à étayer la théorie qui vient d'être proposée ont été réalisées dans des conditions où l'association des organolithiens n'était pas sensible. Nous avons joué pour cela sur la température de polymérisation, la quantité de catalyseur et le taux de conversion auquel les polymérisations étaient arrêtées. Nous avons encore opéré avec de l'isoprène à la concentration initiale de 0,5 mole/l et avec du lithium en suspension dans le benzène. La connaissance de la surface S du lithium n'était pas nécessaire mais il était essentiel de pouvoir la faire varier dans des rapports connus et de s'assurer qu'elle demeurait constante en cours de polymérisation. Les chapitres T 210 et T 421 de la partie technique indiquent comment cela a été réalisé. Les polymérisations ont été suivies dilatométriquement suivant la technique déjà citée plus haut (T 421).

Pour chaque polymérisation nous avons obtenu une courbe expérimentale (I) représentant la consommation de monomère en fonction du temps, soit $I_o - I(t)$. A partir de cette courbe nous avons déterminé la variation avec le temps de $2 k_p D = -\frac{dI}{dt} \cdot \frac{1}{I}$ que nous avons représentée graphiquement par une courbe (II).

Nous avons porté une attention particulière à la tangente initiale de la courbe (II), cette tangente est d'inflexion, sa pente π_o constitue donc un résultat cinétique obtenu avec le maximum de précision. D'après la relation (V) :

$$\pi_o = 2 k_p K_i S I_o \qquad \text{(XIII)}$$

Nous avons d'un autre côté mesuré les masses moléculaires moyennes en poids M_w des polyisoprènes produits en utilisant la diffusion de la lumière de leurs solutions dans le cyclohexane (T 520).

Des polymérisations faites à 60 °C et arrêtées pour un taux de conversion $\frac{I_o - I}{I_o} = 0{,}23$ ont été initiées avec différentes quantités de lithium. Les courbes (I) et (II) correspondantes sont représentées sur les figures 8-9-10-11. Les valeurs de π_o et M_w qui sont indiquées dans le tableau VI permettent de vérifier que,

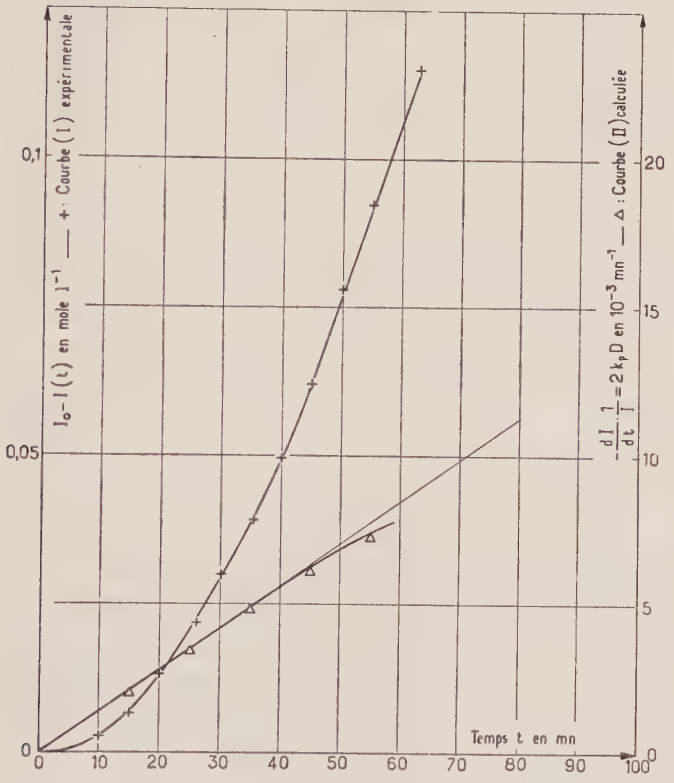


FIG. 8

Polymérisation d'isoprène, à la concentration initiale $I_o = 0{,}5$ mole l^{-1}, initiée par 0,05 g de Li à 333 K°

conformément à la théorie, π_o est bien proportionnel à S et que M_w est inversement proportionnel à $\sqrt{S}$. Ces résultats sont mis en évidence par les courbes des figures 12 et 13.

D'autre part au cours d'une polymérisation faite à 60 °C avec 0,2 g de lithium nous avons prélevé dans l'autoclave des volumes connus de solution. Nous avons ainsi pu déterminer $\frac{I_o - I}{I_o}$ et M_w pour plusieurs prises d'essai et contrôler la

TABLEAU VI

Valeurs trouvées pour π_o et Mw dans des polymérisations initiées à 60 °C avec différentes quantités de lithium et arrêtées pour $\frac{I_o - I}{I_o} = 0{,}23$

Poids de lithium en g.	0,05	0,1	0,2	0,4
π_o en 10^{-4} mn^{-2}	1,4	2,7	5,7	12
M_w	900.000	680.000	500.000	350.000

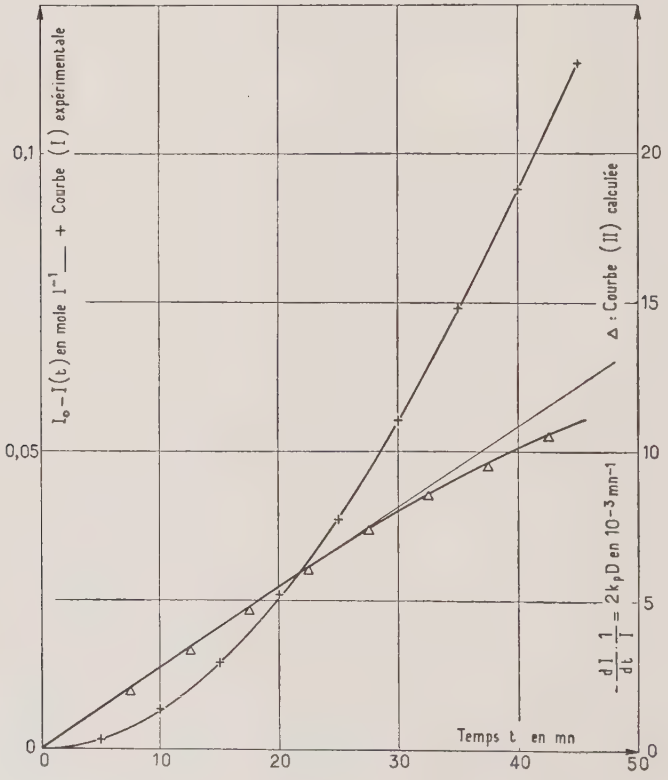


FIG. 9

Polymérisation d'isoprène, à la concentration initiale $I_o = 0{,}5$ mole l^{-1}, initiée par 0,1 g de Li à 333 °K

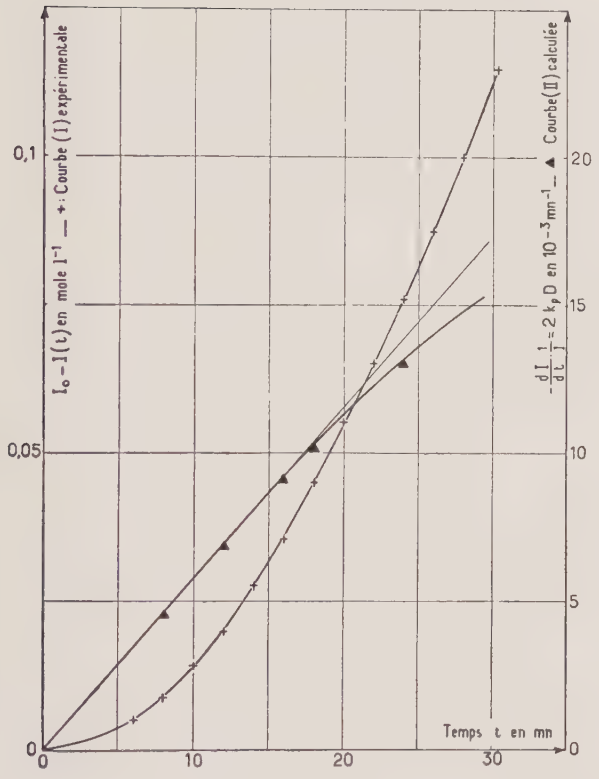


FIG. 10

Polymérisation d'isoprène, à la concentration initiale $I_o = 0{,}5$ mole l^{-1}, initiée par 0,2 g de Li à 333 °K

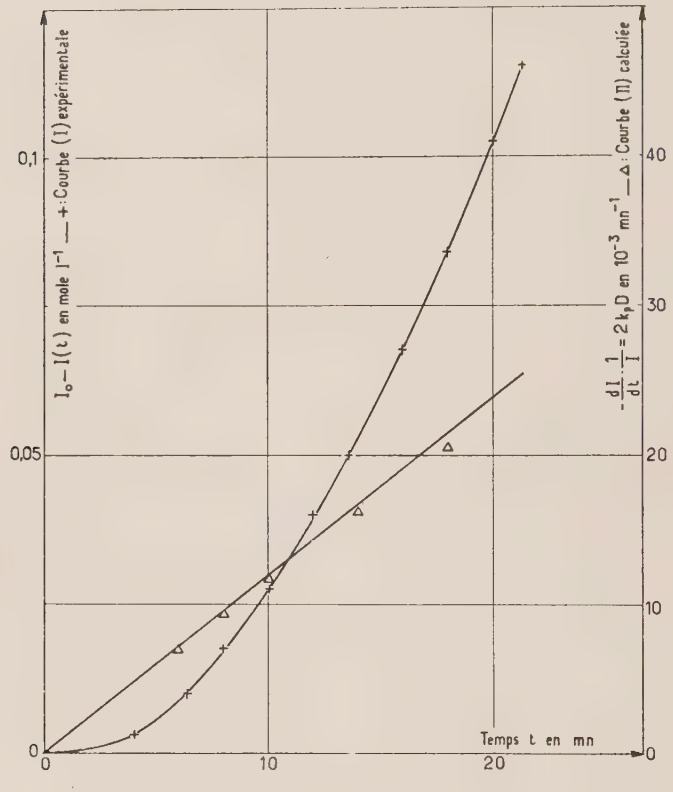


FIG. 11

Polymérisation d'isoprène, à la concentration initiale $I_o = 0{,}5$ mole l^{-1}, initiée par 0,4 g de Li à 333 °K

proportionnalité entre M_w et $\sqrt{\frac{I_o - I}{I_o}}$ prévue par la relation (XI). Le tableau VII et la figure 14 en sont le témoignage. Sur cette figure nous avons également mis en évidence la proportionnalité entre M_w et $\sqrt{\frac{I_o - I}{I_o}}$ à partir de résultats obtenus par H. E. DIEM, H. TUCKER et C. F. GIBBS qui avaient polymérisé de l'isoprène à 50 °C dans l'heptane avec du lithium en suspension (59). Les points correspondant à ces deux séries de résultats s'alignent sensiblement sur une même droite comme nous pouvons le remarquer, mais ceci n'est qu'une pure coïncidence.

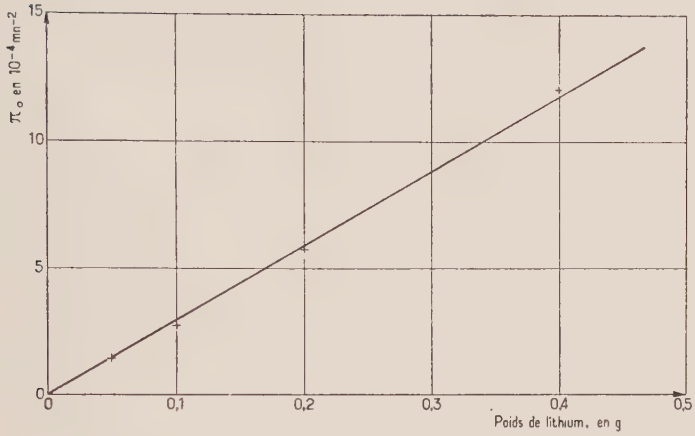


FIG. 12
Proportionnalité entre la pente initiale π_o et la quantité de lithium

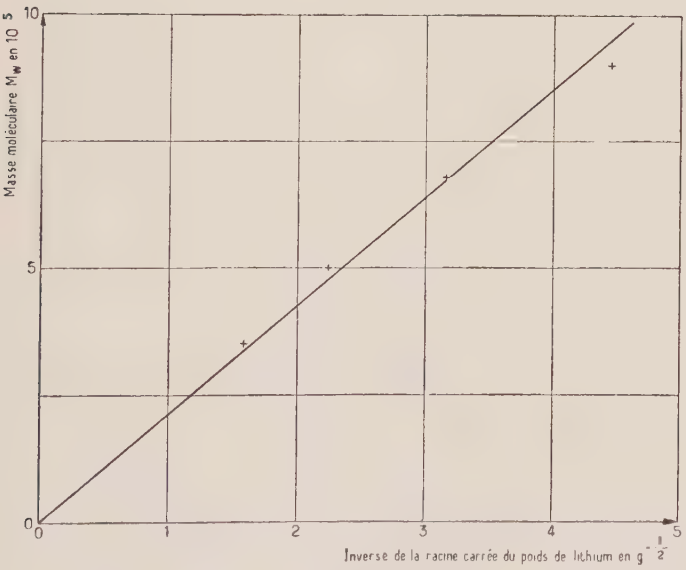


FIG. 13

Proportionnalité entre la masse moléculaire
et l'inverse de la racine carrée du poids de lithium

TABLEAU VII

Relation entre la masse moléculaire du polymère Mw *et le taux de conversion* $\frac{I_o - I}{I_o}$ *dans une polymérisation initiée par 0,2 g de lithium à 60 °C.*

$\frac{I_o - I}{I_o}$	0,09	0,17	0,30	0,55	0,99
M_w	340.000	400.000	540.000	820.000	920.000

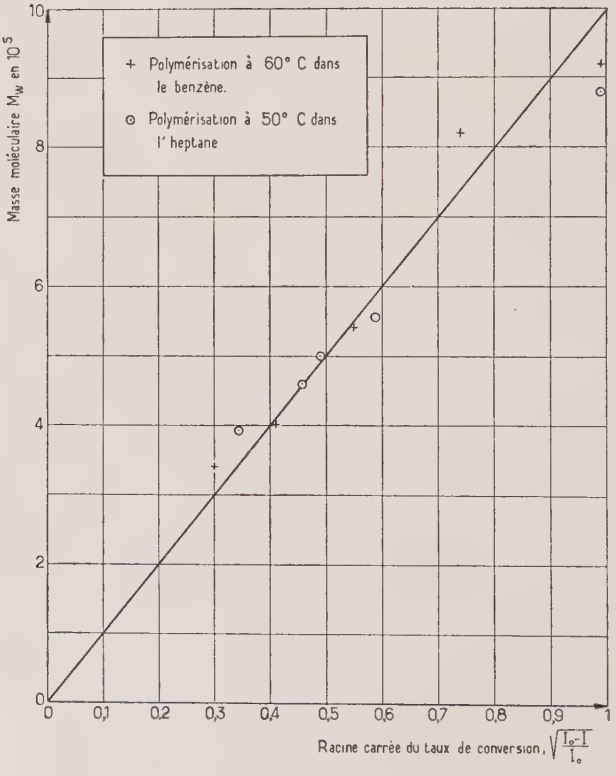


FIG. 14

Proportionnalité entre la masse moléculaire et la racine carrée du taux de conversion

Enfin, grâce à différentes polymérisations arrêtées pour un même taux de conversion $\frac{I_o - I}{I_o} = 0{,}23$ et réalisées avec une même quantité de lithium 0,2 g à des températures absolues allant de 293 à 353 °K, nous avons déterminé les énergies d'activation des réactions d'initiation et de propagation soient ΔQ_i et ΔQ_p.

Nous avons ainsi pu retrouver une valeur de ΔQ_p très voisine de la valeur $\Delta Q_p = 15$ kcal. obtenue précédemment par emploi d'un initiateur organolithien. Les courbes (I) et (II) correspondant à ces essais sont tracées sur les figures 15-16-10-17-18. Les valeurs de π_o et M_w mesurées sont fournies par le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Valeurs trouvées pour π_o et M_w dans des polymérisations initiées à différentes températures avec 0,2 g de lithium et arrêtées pour $\frac{I_o - I}{I_o} = 0{,}23$

T en °K	293	313	333	343	353
π_o en $10^{-6} \times mn^{-2}$	2	53	576	2.270	6.950
M_w	185.000	390.000	500.000	550.000	620.000

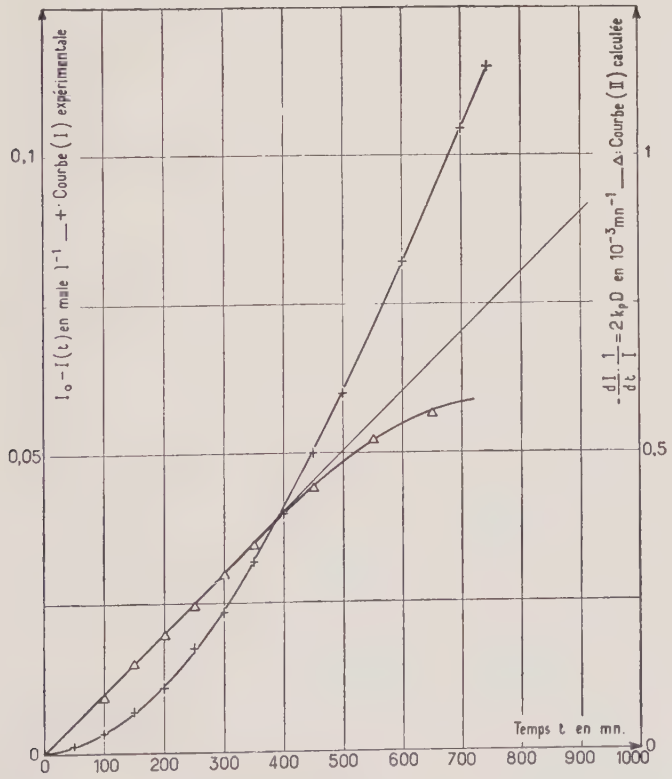


FIG. 15

Polymérisation d'isoprène, à la concentration initiale $I_o = 0{,}5$ mole l^{-1}, initiée par 0,2 g de Li à 293 °K

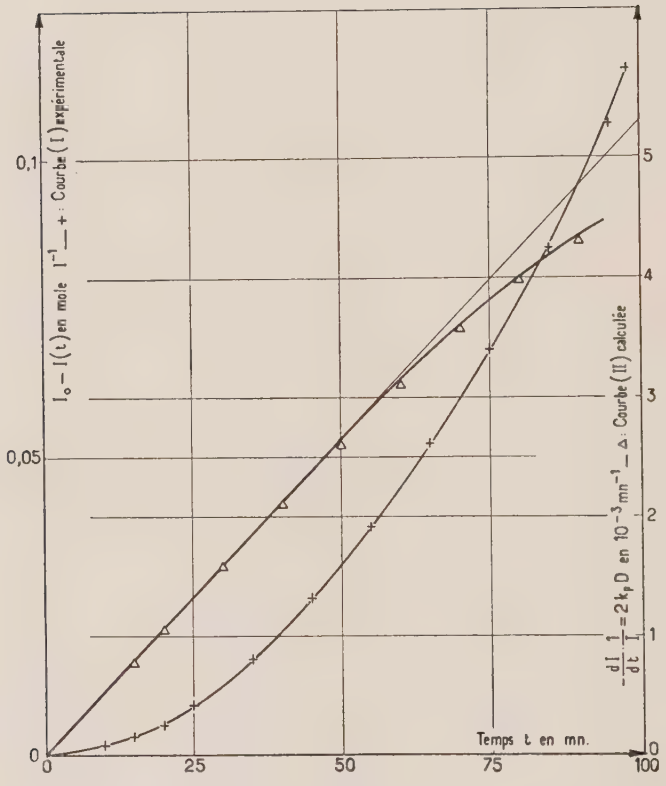


FIG. 16

Polymérisation d'isoprène, à la concentration initiale $I_o = 0{,}5$ mole l^{-1}, initiée par 0,2 g de Li à 313 °K

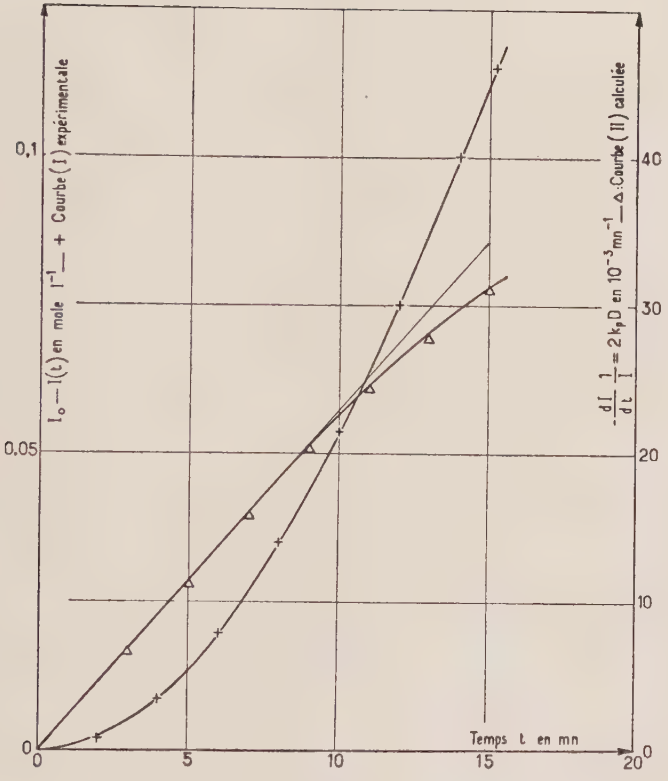


FIG. 17

Polymérisation d'isoprène, à la concentration initiale $I_o = 0,5$ mole l^{-1}, initiée par 0,2 g de Li à 343 °K

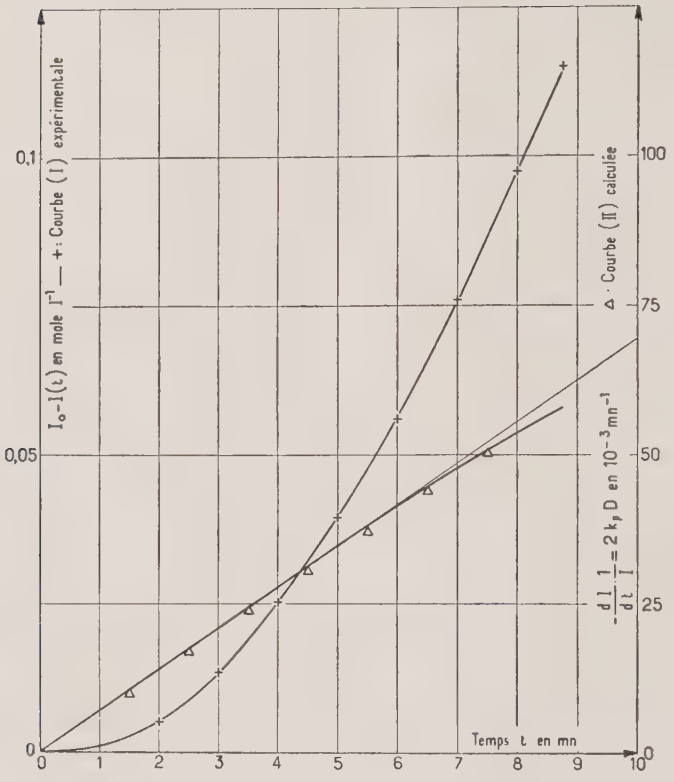


Fig. 18

Polymérisation d'isoprène, à la concentration initiale $I_o = 0{,}5$ mole l^{-1}, initiée par 0,1 g de Li à 353 °K

D'après (XIII) log π_o est de la forme $-\frac{\log e}{2T}(\Delta Q_p + \Delta Q_i)$ + Constante et d'après (XI) log M_w est de la forme $-\frac{\log e}{4T}(\Delta Q_p - \Delta Q_i)$ + Constante.

Nous avons donc tracé les droites (figure 19) qui représentent les variations de log π_o et log M_w en fonction de $\frac{1}{T}$. Des pentes de ces droites nous avons déduit $\Delta Q_i = 10{,}6$ kcal et $\Delta Q_p = 15{,}6$ kcal. Nous n'avons pas tenu compte des points, obtenus pour T = 293 °K, qui ne sont pas alignés avec les autres points, en attribuant cet écart à une association des organolithiens plus marquée à basse température.

Nous avons également entrepris d'examiner s'il était possible de vérifier la loi de distribution numérique des masses moléculaires M trouvée plus haut, d'après laquelle f (M) est égale à une constante, soit A. Dans ce but nous avons étudié la diffusion brownienne en solution diluée du polyisoprène de masse $M_w = 500.000$ obtenu dans l'essai précédent à 333 °K. L'emploi de la méthode

interférométrique de SCHEIBLING (71), que nous avons utilisée, conduit (72-73-74) dans le cas d'un milieu polydispersé à une courbe expérimentale obtenue en portant en fonction de $\frac{1}{t}$ le logarithme de la quantité atteinte expérimentalement :

(I) $$Y(t) = t^{\frac{3}{2}} \frac{N}{C_o} \frac{dc}{dt}$$

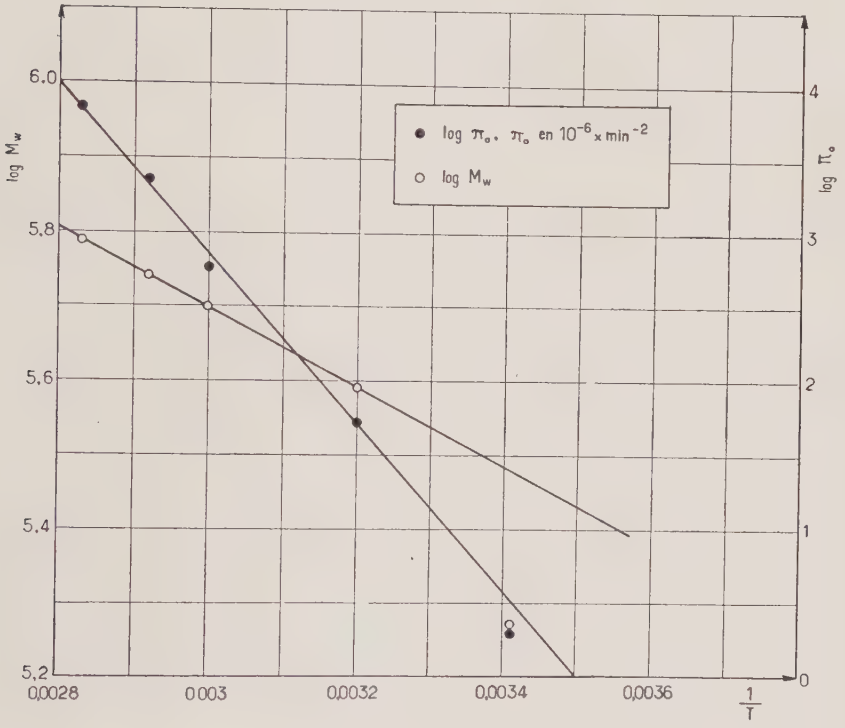


FIG. 19

Détermination des énergies d'activations ΔQ_p et ΔQ_i dans la polymérisation par le lithium métallique

Selon la théorie :

(II) $$\log Y(t) = \log \frac{aN}{2\sqrt{\pi}} + \log \int_o^{+\infty} g(D)\, D^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{a^2}{4Dt}} dD$$

Les symboles employés dans cette expression ont les significations suivantes :

g (D) représente la fonction de distribution pondérale des coefficients de diffusion D des molécules de soluté. t désigne le temps et a la distance d'un des faisceaux de l'interféromètre à la surface de séparation initiale dans la cuve de diffusion entre la solution et le solvant pur.

N est égal à la quantité $\frac{eCo}{\lambda}\frac{dn}{dc}$ où e est l'épaisseur de la cuve, C_o la concentration initiale de la solution, λ la longueur d'onde de la lumière utilisée et $\frac{dn}{dc}$ le gradient d'indice du système soluté solvant. N est mesuré indépendamment au moyen d'un interféromètre Zeiss. Pour être en mesure de relier f (M) et g (D) il est nécessaire de connaître la relation entre M et D. Nous avons choisi d'employer un solvant θ car alors :

$$D = KM^{-\frac{1}{2}} \tag{III}$$

En effet, d'après Einstein (75), s'il n'y a pas d'interaction entre les molécules de solutés le coefficient de diffusion D a pour expression :

$$D = \frac{RT}{N_{av}} F \tag{IV}$$

et de plus en solvant θ le coefficient de frottement F d'une macromolécule en chaîne peut être considéré comme proportionnel au rayon de giration moyen qui dans ce cas est lui-même proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire (76).

Remplaçons donc D par $KM^{-\frac{1}{2}}$ et g (D) dD par AM dM dans l'équation (II) en admettant que M varie de 0 à μ, il vient :

$$\log Y(t) = \log \frac{aN}{2\sqrt{\pi}} + \log \int_o^{\mu} AK^{-\frac{1}{2}} M^{\frac{5}{4}} e^{\frac{-a^2 M^{\frac{1}{2}}}{4KT}} dM \tag{V}$$

la fonction de M placée sous le signe somme n'est pas intégrable, il apparaît donc difficile de chercher à superposer la courbe théorique d'équation (V) à la courbe expérimentale. C'est pourquoi nous nous sommes borné à caractériser la polydispersité du polymère par le rapport des moyennes D_1 et D_2 (77) telles que :

$$D_1 = \left[\frac{\int_o^{\infty} g(D)\, dD}{\int_o^{\infty} g(D)\, D^{-\frac{1}{2}} dD} \right]^2 = \frac{\frac{a^2}{4\pi}}{\left(\frac{Y_o}{N}\right)^2} \tag{VI}$$

$$D_2 = \frac{\int_o^{\infty} g(D)\, D^{-\frac{1}{2}} dD}{\int_o^{\infty} g(D)\, D^{-\frac{3}{2}} dD} = \frac{\frac{-a}{4\pi}}{\alpha} \tag{VII}$$

Si l'on considère la tangente pour t infini à la courbe expérimentale qui représente la variation de log Y (t) avec $\frac{1}{t}$, log Y_o désigne l'ordonnée de son intersection avec l'axe des ordonnées et α désigne sa pente.

Nous avons comparé la valeur obtenue ainsi expérimentalement pour le rapport $\frac{D1}{D2}$ à sa valeur théorique calculée en remplaçant dans les expressions (VI) et (VII) g (D) dD par AM dM et D par $KM^{-\frac{1}{2}}$. Dans ces conditions il vient :

$$(VIII) \qquad D_1 = \left[\frac{\int_o^{\mu} AM \, dM}{\int_o^{\mu} AK^{-\frac{1}{2}} M^{\frac{5}{4}} dM} \right]^2 = \frac{81}{64} K\mu^{-\frac{1}{2}}$$

$$(IX) \qquad D_2 = \frac{\int_o^{\mu} AK^{-\frac{1}{2}} M^{\frac{5}{4}} dM}{\int_o^{\mu} AK^{\frac{3}{2}} M^{\frac{7}{4}} dM} = \frac{11}{9} K\mu^{-\frac{1}{2}}$$

La valeur théorique de $\frac{D_1}{D_2}$ qui correspond à la fonction de distribution $f(M) = A$ est donc de $\frac{81}{64} \times \frac{9}{11}$ soit 1,035.

Après avoir essayé comme solvant diverses cétones aliphatiques (78), nous avons retenu la méthylisobutylcétone, celle-ci était en effet pour notre polyisoprène un solvant θ à une température qui, à $\pm 0{,}5$ °C, est égale à 20 °C, température de la salle thermostatée où étaient effectuées les diffusions. L'étude de la diffusion de notre polyisoprène à deux concentrations différentes dans ce solvant nous a donné les résultats indiqués dans le tableau IX.

Tableau IX

Coefficients moyens de diffusion de translation de polyisoprène préparé sur lithium

	N	D_1	D_2	$\frac{D_1}{D_2}$
1re solution	41	$2{,}26\ 10^{-7}$	$2{,}05\ 10^{-7}$	1,10
2e solution	18,5	$2{,}28\ 10^{-7}$	$2{,}09\ 10^{-7}$	1,09

Les valeurs de $\frac{D_1}{D_2}$ de ce tableau sont peu différentes entre elles mais elles diffèrent quelque peu de la valeur théorique. Cet écart peut être dû à une certaine inexactitude des hypothèses qui ont été faites au départ sur le mécanisme de la polymérisation et qui nous ont conduit à la loi de distribution f (M) - A. Mais il peut aussi correspondre aux erreurs propres à la méthode utilisée pour la mesure de D_1 et D_2, à la désactivation non immédiate par des impuretés des dilithiens formés

et aux différences possibles de la relation vraie entre D et M et de la relation adoptée (III) $D = KM^{-\frac{1}{2}}$.

Nous dirons finalement que les valeurs mesurées de $\frac{D_1}{D_2}$ ne sont pas incompatibles avec la loi de distribution des masses moléculaires qui correspond au mécanisme simplifié de polymérisation proposé au début de ce chapitre. Les confirmations que nous avons pu apporter par ailleurs à ce mécanisme nous permettent donc de le considérer comme une représentation satisfaisante de la polymérisation de l'isoprène par le lithium métallique en absence d'association des organolithiens. Nous n'avons pas cherché à rendre compte en détail de l'influence complexe de ce phénomène sur l'ensemble de la cinétique. Nous avons seulement montré par le calcul exposé plus loin que la pente P de la tangente d'inflexion à la courbe de polymérisation $I_o - I\ (t)$ est proportionnelle à $S^{\frac{1}{m'+1}}$, m' étant le nombre d'extrémités organolithiennes engagées dans un même complexe d'association. D'après ce résultat et tenant compte des valeurs de P du tableau IV, m' serait de l'ordre de 7.

γ désignant la concentration en extrémités organométalliques, et C la concentration en centres actifs, nous écrirons :

(I) $$\frac{d\gamma}{dt} = K_i SI$$

(II) $$-\frac{dI}{dt} = K_p CI$$

En supposant que les centres actifs à la concentration C sont les extrémités organométalliques non engagées dans les complexes d'association de l'équilibre suivant :

$$m' \sim\sim C^- Li^+ \underset{}{\overset{K'}{\rightleftharpoons}} (\sim\sim C^- Li^+)_{m'}$$

nous admettons la relation suivante entre γ et C

(III) $$C = \left(\frac{K'}{m'}\gamma\right)^{\frac{1}{m'}}$$

(II) devient alors

(IV) $$-\frac{dI}{dt} = k_p \left(\frac{K'}{m'}\right)^{\frac{1}{m'}} \gamma^{\frac{1}{m}} I$$

L'équation différentielle obtenue en faisant le rapport de (I) et (IV) s'intègre et donne :

(V) $$I = \frac{m' k_p}{K_i S}\left(\frac{K'}{m'}\right)^{\frac{1}{m'}} \gamma^{\frac{m'+1}{m'}}$$

L'annulation de $\frac{d^2 I}{dt^2}$ conduit à :

(VI) $$I = \frac{m' + 1}{m' + 2} I_o$$

D'après (V) $\gamma^{\frac{1}{m'}}$ prend alors pour expression :

(VII) $$\gamma^{\frac{1}{m'}} = \left[I_o \frac{m'+1}{m'+2} \frac{K_i S}{m' k_p} \left(\frac{K'}{m'}\right)^{-\frac{1}{m'}} \right]^{\frac{1}{m'+1}}$$

En portant (VI) et (VII) dans (II) nous obtenons l'expression cherchée de P en fonction de I_o et S :

(VIII) $$P = k_p \frac{m'+1}{m'+2} \left(\frac{K'}{m'}\right)^{\frac{1}{m'}} \left[\frac{m'+1}{m'+2} \frac{K_i}{m' k_p} \left(\frac{K'}{m'}\right)^{\frac{1}{m'}} \right]^{\frac{1}{m'+1}} I_o^{\frac{m'+2}{m'+1}} S^{\frac{1}{m'+1}}$$

D. CONCLUSIONS DE LA DEUXIÈME PARTIE

Dans l'étude qui vient d'être exposée nous avons montré comment la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène dans le benzène initiée par le lithium métallique se fait par l'intermédiaire de composés dilithiens solubles formés par action du lithium sur l'isoprène. Ainsi, s'il n'est pas tenu compte des réactions d'initiation, les polymérisations de l'isoprène par le lithium, sous forme métallique ou sous forme organométallique, ne sont pas essentiellement différentes, car l'extrémité active des chaînes en croissance est la même, c'est toujours l'extrémité alkenyl-lithium :

$$\sim\sim CH_2 - CH = C(CH_3) - CH_2^- Li^+$$

Dans les deux cas ce même type de centre actif est susceptible d'être engagé dans des complexes d'association réversible d'organolithiens et de perdre ainsi temporairement son activité, ce qui tend à limiter les vitesses de polymérisation lorsque la quantité d'initiateur augmente. En outre à cette même extrémité active correspond un mécanisme stéréospécifique unique de la réaction de propagation, et ceci se traduit par l'identité des microstructures des polyisoprènes préparés dans un même solvant et par l'égalité des énergies d'activation de la propagation ΔQ_p que nous avons trouvées.

TROISIÈME PARTIE

COMPORTEMENT PARTICULIER DU LITHIUM DANS LE DOMAINE DE LA POLYMÉRISATION DES DIÈNES CONJUGUÉS PAR LES ALCALINS

A. ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION DE L'ISOPRÈNE DANS L'HEXANE PAR LE SODIUM ET LE POTASSIUM

Dans la polymérisation de l'isoprène par les métaux alcalins l'action spécifique du lithium n'avait été jusqu'à présent étudiée quantitativement que sous l'angle de la microstructure des polyisoprènes obtenus. Nous avons jugé bon de le faire aussi d'un point de vue cinétique. Dans ce but nous avions pensé effectuer avec le sodium et le potassium des études cinétiques analogues à celles que nous avions pu mener à bien avec le lithium métallique. Mais en dépit de nos efforts, nous avons dû renoncer à ce projet. En effet, ces métaux étant nettement plus denses que le lithium, ils ne donnaient pas à l'état divisé de suspensions homogènes dans les solvants utilisables et de plus ils obturaient facilement les canalisations. D'autre part étant mous et relativement denses ils tendaient à s'agglomérer au fond de l'autoclave au cours des polymérisations, ce qui avait pour effet de rendre très incertaine leur surface, dont la définition était pourtant absolument nécessaire aux études cinétiques envisagées. Nous nous sommes alors contentés de déterminer pour chaque métal l'énergie d'activation ΔQ_p de la réaction de propagation.

Nous avons utilisé pour cela la méthode suivante qui a l'avantage d'éliminer toute réaction d'initiation.

De l'isoprène à la concentration de 0,5 mole/l dans l'hexane est polymérisé à 50 °C au moyen de sodium ou de potassium en fine suspension (T 211). Le benzène ne peut pas être utilisé ici comme solvant car il pourrait subir des métallations (79) et donner lieu à des réactions de transfert de chaîne sur le solvant. La polymérisation est réalisée et suivie par dilatométrie dans l'autoclave déjà utilisé pour le lithium (T 421). Lorsqu'elle est terminée la solution est décantée et filtrée (T 211).

Les solutions ainsi obtenues avec le sodium et le potassium présentent une coloration brun rouge foncé qu'elles perdent à l'air ou par action de tout agent portant un H actif. D'autre part elles peuvent initier la polymérisation de nouvelles quantités d'isoprène, à des vitesses que ne permettraient pas d'atteindre les quantités extrêmement faibles de métal qui auraient éventuellement traversé le filtre.

Il s'agit donc de solutions d'organoalcalins dont le caractère macromoléculaire et l'association en solution dans l'hexane ressortent de l'observation suivante : dans certaines conditions, ces solutions peuvent se présenter sous forme d'un gel qui se liquéfie instantanément par hydrolyse, ou à la longue, par suite d'une éventuelle et lente désactivation des extrémités organométalliques des chaînes.

Ces solutions de macroorganoalcalins sont ensuite diluées à une concentration C_o suffisamment faible pour éviter l'association et aussi pour avoir des polymérisations lentes, de vitesse mesurable avec précision. De l'isoprène est alors ajouté à raison de 0,5 mole/l. La vitesse de sa polymérisation est étudiée en fonction de la température T, suivant la technique gravimétrique déjà utilisée dans le cas d'initiateurs organolithiens (T 410). Dans cette polymérisation sans initiation, la concentration en centres actifs doit être constante et égale à C_o, la vitesse de polymérisation ayant pour expression :

$$(I) \qquad -\frac{dI}{dt} = k_p \, Co \, I$$

par intégration de (I) on obtient une relation linéaire entre $\log \frac{I}{I_o}$ et le temps t :

$$(II) \qquad \log \frac{I}{I_o} = -k_p \, (\log e) \, Co \, t$$

Pour chaque polymérisation les points obtenus en portant $\log \frac{I}{I_o}$ en fonction de t sont effectivement alignés comme le montrent les figures 20 et 21. Les pentes des droites correspondantes donnent les différentes valeurs de $-k_p C_o$.

La constante de vitesse k_p a pour expression en fonction de la température absolue T :

$$(III) \qquad k_p = Ze^{-\frac{\Delta Q_p}{2T}}$$

Par suite $\log k_p C_o$ varie linéairement en fonction de $\frac{1}{T}$:

$$(IV) \qquad \log k_p Co = -\frac{\log e}{2T} \Delta Q_p + \text{Constante.}$$

Pour chaque métal la courbe représentative de $\log k_p C_o$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est bien une droite comme l'indique la figure 22.

De la pente de cette droite, nous avons déduit dans le cas du sodium $\Delta Q_p = 8{,}5$ kcal et dans le cas du potassium $\Delta Q_p = 8$ kcal.

Les masses moléculaires M_w des polyisoprènes obtenus à la fin de ces polymérisations complètes, ont été déterminées par diffusion de la lumière dans le cyclohexane (T 520), pour permettre de contrôler que la concentration en centres actifs avait bien la même valeur pour chacune des polymérisations d'une même série.

L'ensemble des valeurs numériques de $k_p C_o$ et M_w mesurées est donné par le tableau X.

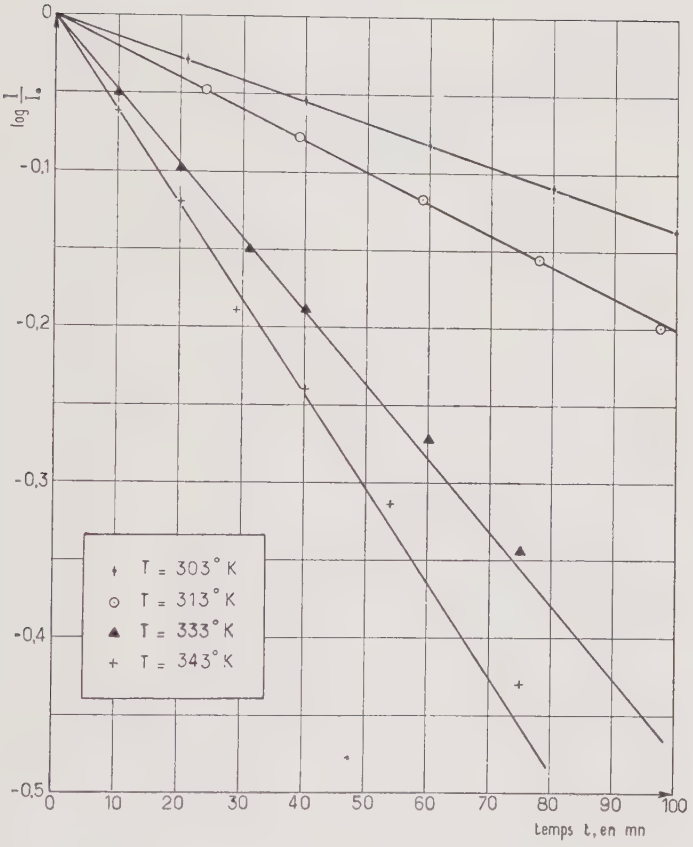


FIG. 20

Variations de $\log \frac{I}{I_o}$ en fonction du temps pour des polymérisations initiées avec une même solution de macroorganosodiques à différentes températures

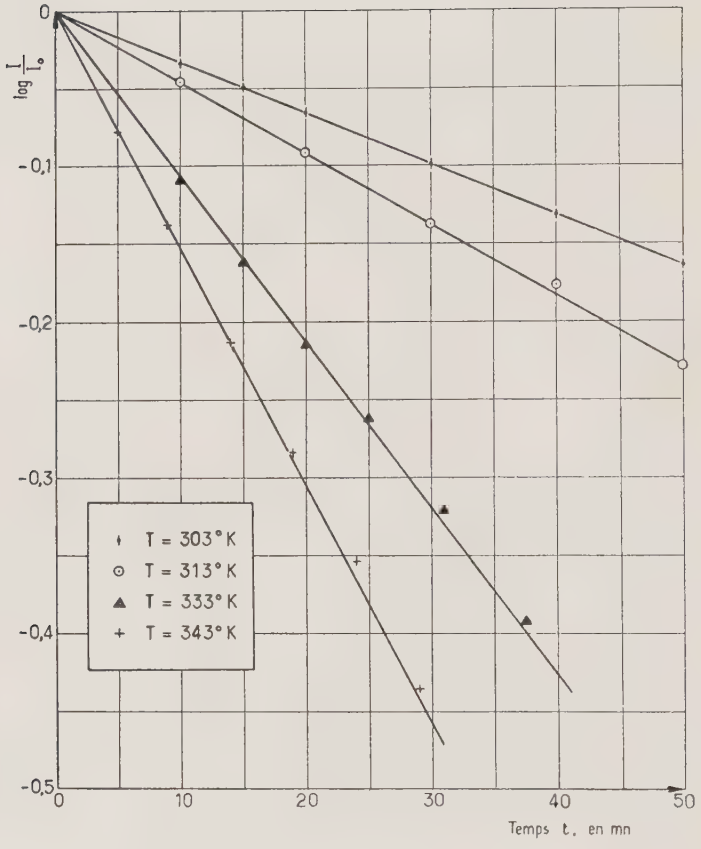


FIG. 21

Variations de $\log \frac{I}{I_0}$ en fonction du temps pour des polymérisations initiées avec une même solution de macroorganopotassiques à différentes températures

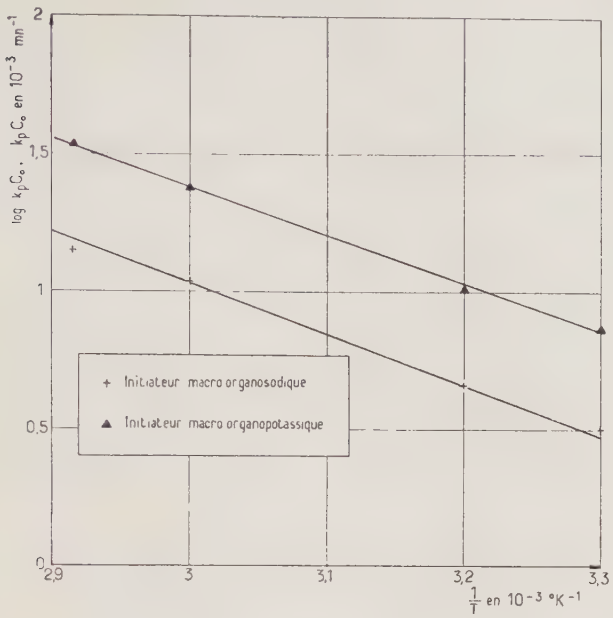


FIG. 22

Détermination de l'énergie d'activation ΔQ_p dans les polymérisations initiées par des macroorganoalcalins

TABLEAU X

Valeur de k_p Co et M_w pour des polymérisations initiées avec une même solution de macroorganoalcalins

Température de polymérisation (°K).....	303	313	333	343
Initiateur organosodique, k_pCo en 10^{-3} mn^{-1}..	3,16	4,6	10,9	14
Initiateur organosodique M_w	630.000	580.000	575.000	590.000
Initiateur organopotassique, k_p Co en $10^{-3} \times mn^{-1}$.....	7,5	10,5	24,5	35
Initiateur organopotassique M_w	280.000	310.000	310.000	290.000

En outre dans le cas du potassium nous avons tenté de mettre en évidence l'association des macroorganopotassiques, et son influence sur la vitesse de polymérisation de la façon suivante :

A partir d'une solution de macroorganopotassiques obtenus par filtration, des solutions dont la concentration C_o en organométalliques varie comme 1, 2,

4, 6, 8 et 12 sont préparées soit par évaporation sous vide, soir par dilution avec de l'hexane soigneusement purifié. Le rapport ρ de leurs viscosités spécifiques à 25 °C avant et après réaction avec la quantité juste nécessaire d'isopropanol pour les décolorer, est déterminé à l'abri de l'air, au moyen d'un viscosimètre capillaire spécialement conçu (T 530). Par un procédé analogue M. Morton (80) avait déjà mis en évidence l'association des macroorganolithiens au cours de la polymérisation de l'isoprène par le butyl-lithium, en solvant non polaire.

D'autre part ces solutions sont utilisées pour étudier parallèlement les vitesses initiales de polymérisation $-\frac{dI}{dt} = P_o$ de l'isoprène ajouté à raison de 0,5 mole/l. Ces différentes polymérisations conduites soit à 25 °C soit à 45 °C sont encore suivies par la méthode gravimétrique (T 410). Les valeurs de P_0, et les valeurs de $\rho - 1$ déterminées, sont portées sur le graphique de la figure 23 en fonction de la concentration en organopotassiques. Il apparaît que lorsque cette dernière croît, l'association caractérisée par $\rho - 1$ augmente, tandis que la concentration initiale en centres actifs, proportionnelle à P_o, tend à devenir constante.

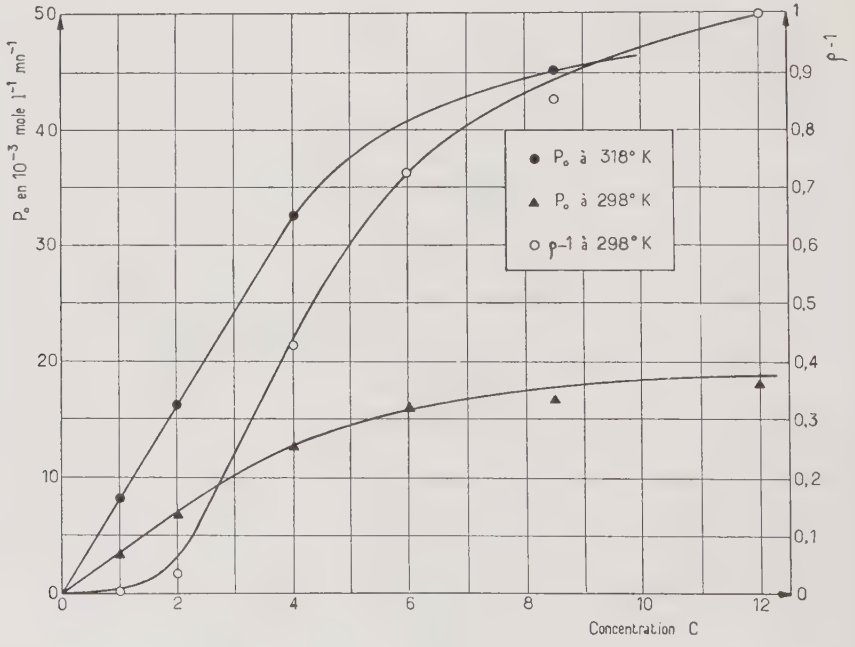


Fig. 23

Association des macroorganopotassiques et son influence sur la vitesse de polymérisation

Conclusion

Ainsi, dans la polymérisation de l'isoprène en solvant non polaire par différents organoalcalins, le nombre de centres actifs semble limité par l'association de ces organoalcalins, pour des concentrations suffisantes. Il y a même lieu de penser que tout centre actif polaire, non entièrement neutralisé par une solvatation éventuelle, peut donner lieu à un phénomène de ce type, et ceci rejoindrait une étude

cinétique récente de la polymérisation anionique du styrène dans le tétrahydrofuranne (81). En montrant que le phénomène d'association n'est pas particulier aux organolithiens, nous confirmons qu'il est étranger à l'action stéréospécifique du lithium dans la polymérisation de l'isoprène en solvant non polaire.

TABLEAU XI

Corrélation entre la microstructure de polyisoprènes (11) *et l'énergie d'activation* ΔQ_p *de leur formation par action des métaux alcalins*

Métal alcalin	Solvant	Pourcentage d'addition suivant les 4 modes (11)				ΔQ_p en K cal
		1.2	3.4	1.4 cis	1.4 trans	
Li	Benzène	0	6	94	0	15-15,6
Li	Tétrahydrofuranne	14	52	0	34	7 (80)
Na	Hexane	10	42	0	48	8,5
K	Hexane	7	35	0	58	8
Rb	En masse	8	39	5	47	
Cs	En masse	8	37	4	51	
Polymérisation en émulsion		6	7	22	65	

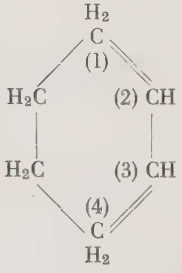
Mais l'étude précédente confirme surtout que la propagation de la polymérisation de l'isoprène par les métaux alcalins se fait suivant un mécanisme particulier lorsqu'il s'agit du lithium en solvant non polaire. Dans ce cas, en effet, non seulement la microstructure du polyisoprène est fondamentalement différente du type de microstructure obtenue avec les autres alcalins, mais encore l'énergie d'activation de la réaction de propagation est pratiquement doublée. Quand l'isoprène est polymérisé par le lithium, dans un solvant polaire comme le tétrahydrofuranne, qui solvate l'atome de lithium de l'organolithien (4-5-6-7-8-9-10-11-12), la microstructure du polymère est analogue à celle qui est obtenue avec les autres alcalins, et l'énergie d'activation ΔQ_p est voisine de celles que nous avons trouvées dans les cas du sodium et du potassium. Du point de vue de son action sur l'isoprène, la liaison carbone-lithium solvaté nous apparaît ainsi analogue à la liaison carbone-sodium ou carbone-potassium. Évidemment, cette solvatation a aussi pour effet de tendre à supprimer l'association des organolithiens entre eux et par suite d'influer sur la cinétique de polymérisation (38-42-80-82-83). Le tableau XI rassemble toutes les données qui viennent d'être évoquées.

B. POLYMÉRISATION PAR LES MÉTAUX ALCALINS D'AUTRES DIÈNES CONJUGUÉS QUE L'ISOPRÈNE

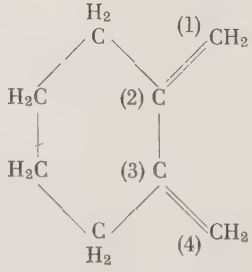
Les rares données que nous possédions au sujet de la microstructure des polymères préparés par action du lithium, en solvant non polaire, à partir de diènes conjugués différents de l'isoprène, étaient les suivantes : les molécules de butadiène s'additionnent approximativement à raison de 50 p. 100 en 1-4 trans, 40 p. 100 en 1-4 cis et 10 p. 100 en 1-2 (13); d'après certains résultats communiqués à titre privé, il en serait de même pour les molécules de 1-méthylbutadiène, tandis que pour le 2-chlorobutadiène et le 2-3 diméthylbutadiène l'addition se ferait essentiellement en 1-4 trans. Ces quelques renseignements montraient en tout cas qu'il n'est pas possible de considérer que tous les diènes conjugués donnent lieu à des polymérisations stéréospécifiques identiques à celles de l'isoprène. Il serait tout au plus permis d'envisager seulement une prépondérance de l'addition en 1-4, la proportion d'unités monomères de configuration cis ou trans dépendant de la nature du diène conjugué. De toute façon, pour préciser dans le mécanisme particulier qui nous intéressait, le rôle de la liaison active C-Li et le rôle de la structure propre de l'isoprène, il importait de mieux connaître l'influence de la nature du diène conjugué dans son addition par action des alcalins.

A nos yeux, l'étude générale de cette influence nécessitait surtout la connaissance de la microstructure de polymères préparés au moyen des métaux alcalins à partir d'un certain nombre de diènes conjugués intéressants. Ceci représentait plusieurs synthèses plus ou moins délicates de monomères et la mise au point d'autant de méthodes d'examens de microstructure qu'il y aurait de polymères différents. Dans le mécanisme de propagation, la nature du diène conjugué intervient vraisemblablement d'une part dans le comportement de la molécule du monomère face à l'extrémité organométallique active et, d'autre part dans les caractères de cette dernière, qui est engagée dans l'unité monomère terminale de la chaîne en croissance. Pour distinguer ces deux modes d'action il y avait donc lieu d'envisager aussi l'étude des copolymérisations de différents diènes conjugués.

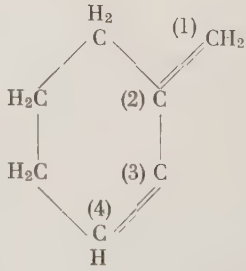
Vu l'ampleur de ce problème, notre intention a été de lui apporter seulement quelques éléments de réponse en ne considérant que les trois diènes conjugués suivants, pour lesquels l'addition en 1-4 ne peut se faire que d'une seule façon, soit cis, soit trans :



1-3 Cyclohexadiène
(84) (85) (86) (87)



1-2 diméthylène cyclohexane
(88) (89) (90)



3-méthylène cyclohexène
(91)

Un tel choix présente des intérêts de divers ordres :

1° Limiter le nombre de modes d'addition simplifie l'étude de la microstructure du polymère;

2° Imposer l'addition en 1-4 sous forme trans permet d'apporter éventuellement un exemple de stéréorégularité par addition en 1-4 trans au moyen du lithium;

3° Imposer l'addition en 1-4 sous forme cis permet d'examiner si les autres alcalins que le lithium sont effectivement incapables de conduire à des additions assez importantes en 1-4 cis comme le laissent penser les résultats trouvés avec l'isoprène et le butadiène (11-92).

Mais nous ne sommes parvenus qu'à des résultats purement qualitatifs concernant les polymérisations du 1-3 cyclohexadiène.

Nous avons préparé le 1-3 cyclohexadiène par action de la quinoléine à chaud sur le 3 bromocyclohexène (86-87). Après purification (T 311), il a été polymérisé à 50 °C, en masse, sous pression d'argon, dans des tubes de pyrex (T 100) contenant des billes d'acier et agités dans une étuve à secousse. Les différents métaux alcalins, pris comme initiateurs, ont été employés sous forme de petits cristaux obtenus directement dans le tube même de polymérisation, par décomposition sous vide de la solution dans l'ammoniac de 0,1 g de métal. Après 24 heures de réaction, les produits de polymérisation ont été précipités au moyen de méthanol, séchés et étudiés au moyen de l'absorption de l'infrarouge par leurs solutions dans le sulfure de carbone. Les spectres correspondants sont représentés sur la figure 24.

Dans ces polymérisations nous avons d'abord noté une nette disproportion entre les rendements atteints au bout de 24 heures avec le lithium (96 p. 100) d'une part, avec le sodium et le potassium d'autre part (respectivement 1 p. 100 et 4 p. 100). Nous avons en outre constaté l'identité des spectres 1 et 2 des polymères obtenus avec sodium et potassium (figure 24) et leur différence avec les spectres 3 et 4, qui sont semblables (figure 24), et qui correspondent aux polymères obtenus avec le lithium métallique et avec le butyl-lithium dans le benzène. Si ces résultats trop sommaires ne permettent pas de tirer de conclusions valables relatives à l'influence de la nature du diène conjugué sur son addition par action des alcalins, ils apportent tout au moins un nouveau témoignage du comportement particulier du lithium dans le domaine de la polymérisation des diènes conjugués par les métaux alcalins.

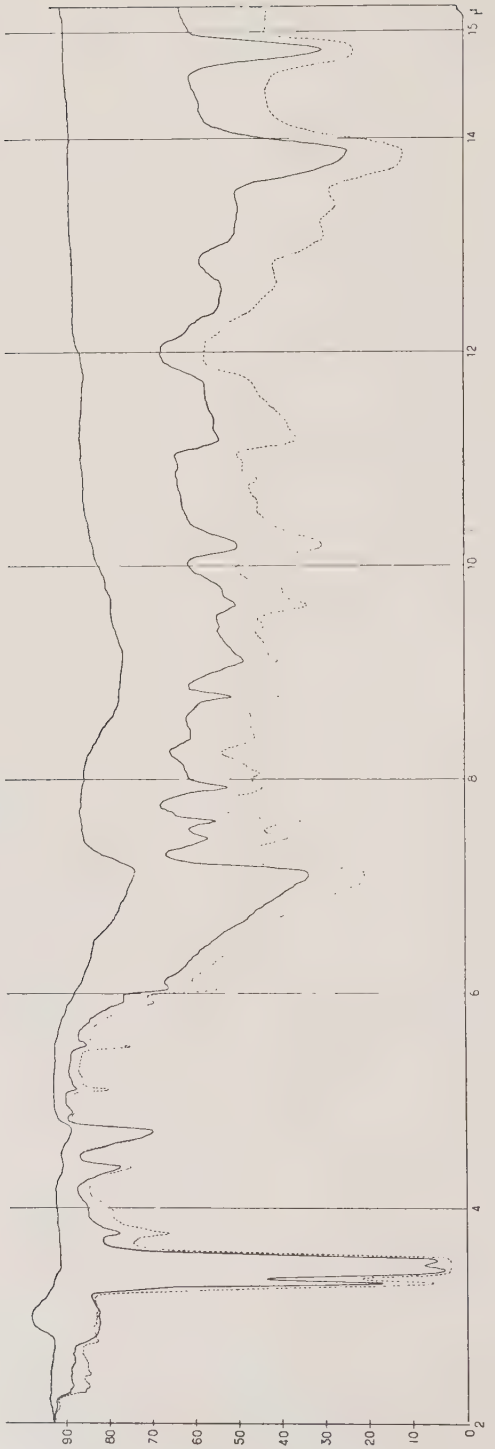


FIG. 24

Spectre n° 1 en pointillé : Polycyclohexadiène préparé en masse au moyen de sodium

Spectre n° 2 en trait continu : Polycyclohexadième préparé en masse au moyen de potassium

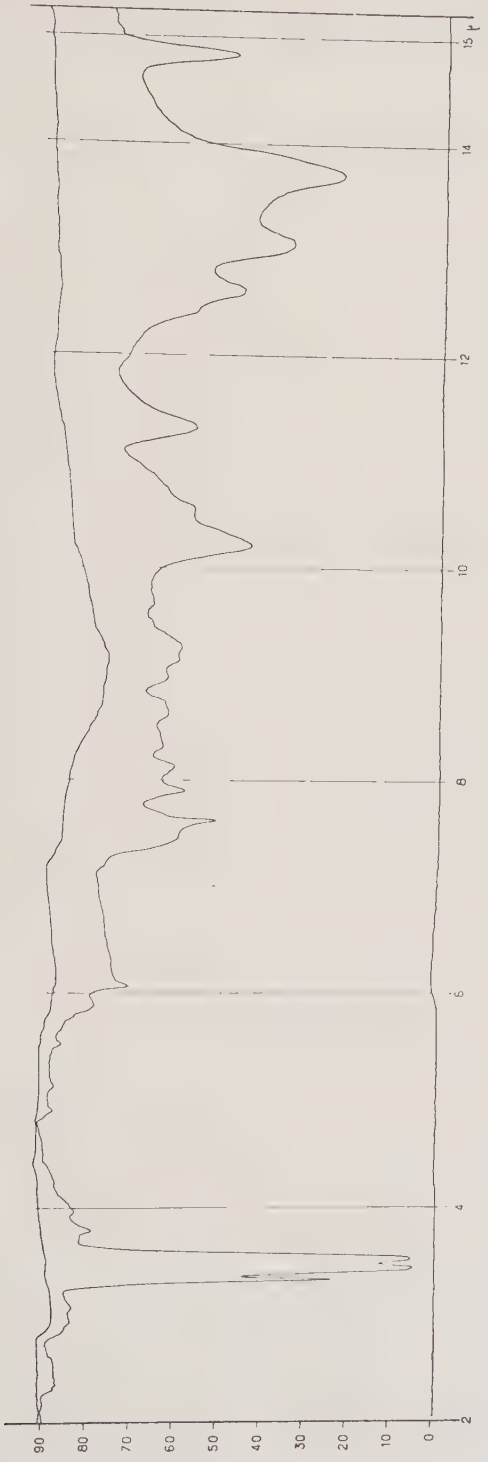


FIG. 24 (*suite*)

Spectre n° 3 : Polycyclohexadiène préparé en masse au moyen de lithium métallique

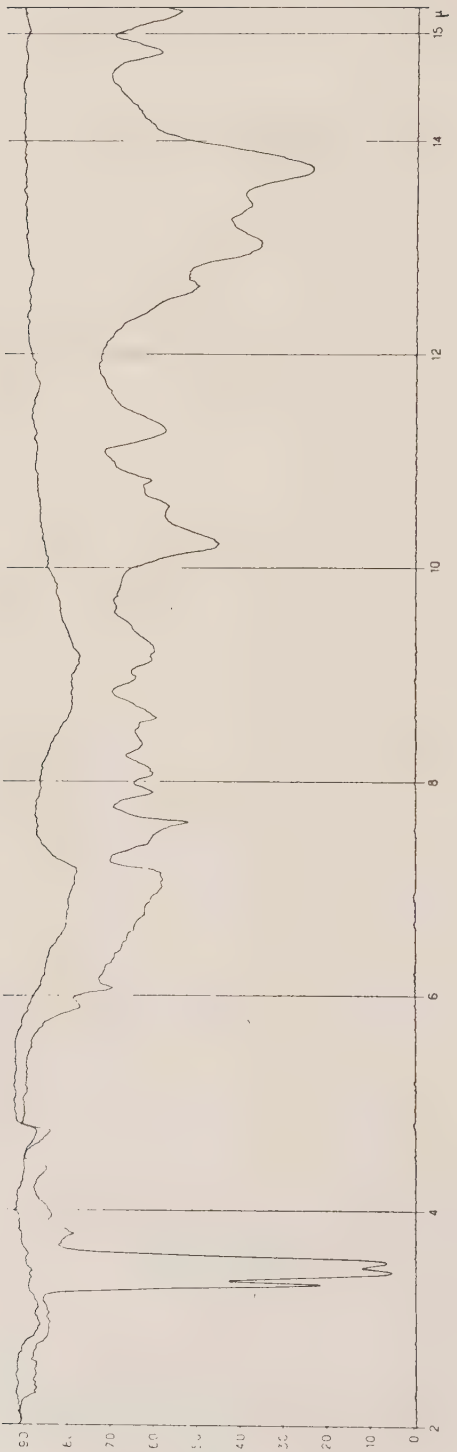


FIG. 24 (*suite*)

Spectre n° 4 : Polycyclohexadiène préparé dans le benzène au moyen de n-butyl-lithium

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Pour terminer cet exposé nous résumerons d'abord les résultats principaux auxquels nous sommes parvenus, puis nous rappellerons les questions que nous avons soulevées, sans les résoudre complètement.

La polymérisation, en solvant non polaire, de l'isoprène par les organolithiens solubles, s'effectue entièrement en phase homogène par additions successives en 1-4 cis des molécules d'isoprène aux molécules d'organolithiens. Ces dernières s'associent réversiblement entre elles quand leur concentration augmente, et par suite, elles ne réagissent avec l'isoprène que lorsqu'elles ne sont pas engagées dans les complexes d'association. Ceci se traduit expérimentalement par la tendance de la vitesse de polymérisation à être constante pour les concentrations assez élevées en lithium.

La polymérisation proprement dite de l'isoprène en milieu non polaire, par action du lithium métallique, n'est pas un phénomène de surface. Les centres actifs sont en effet les extrémités organométalliques de composés dilithiens solubles qui résultent de l'action du lithium sur l'isoprène. Dans ce cas comme dans le cas précédent le phénomène d'association réversible des organolithiens peut avoir des influences complexes analogues sur la cinétique de polymérisation. Lorsqu'il est négligeable une théorie mathématique simple rend compte de la polymérisation de l'isoprène par le lithium métallique en solvant non polaire. Il est confirmé que la polymérisation de l'isoprène par le lithium en absence de composé polaire se fait sans réaction de terminaison ni de transfert de chaîne.

De nouveaux éléments de comparaison entre le lithium et les autres alcalins sont apportés dans le domaine de la polymérisation des diènes conjugués par ces métaux. Lors de la polymérisation de l'isoprène en solvant non polaire par les alcalins la formation de composés macroorganoalcalins solubles et leur association ne sont pas des phénomènes propres au lithium. C'est dans le mécanisme de propagation par réaction entre la molécule d'isoprène et la seule extrémité organolithienne que se manifeste le comportement spécifique du lithium. Il se traduit alors par une nette particularité non seulement de la microstructure stéréorégulière du polyisoprène mais aussi de l'énergie d'activation de la réaction de propagation.

Trois questions sont abordées dans notre travail sans recevoir tous les éclaircissements qu'elles méritent. Tout d'abord les réactions d'initiation par les métaux alcalins que nous avons proposées n'ont pas été vérifiées en détail. Il conviendrait en particulier de préciser la formation des ions radicaux envisagés et l'action éventuelle des extrémités radicalaires correspondantes.

D'autre part nous avons mis en évidence et utilisé les phénomènes d'association réversible des composés organoalcalins entre eux. Mais il resterait à faire l'étude de ces équilibres d'association en fonction de la nature de l'alcalin, de la

nature et de la longueur du radical lié à ce métal et aussi de l'addition de composés polaires qui solvatent plus ou moins réversiblement les cations.

Enfin aucune solution n'a été apportée au problème général du mécanisme de la réaction entre diène conjugué et liaison organométallique, un cas particulier de ce problème étant celui de la stéréospécificité de la polymérisation de l'isoprène par le lithium en solvant non polaire. Pour être résolue, une telle question demanderait certes la recherche de nombreuses données expérimentales mais, pour l'élucider complètement, il serait sans doute très utile de l'aborder comme un pur problème de chimie théorique.

PARTIE TECHNIQUE

	Chapitre	Page
CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES PRÉCAUTIONS PRISES ET LES MATÉRIELS UTILISÉS DANS LES POLYMÉRISATIONS	T 100	72
PRÉPARATIONS DES RÉACTIFS	T 200	73
Lithium en suspension dans le benzène	T 210	73
Sodium, potassium en suspension dans l'hexane	T 211	75
N-butyl-lithium en solution dans le benzène	T 212	75
Macroorganolithiens en solution dans le benzène	T 213	77
Macroorganosodiques ou potassiques en solution dans l'hexane	T 214	77
PURIFICATIONS DES RÉACTIFS	T 300	79
Monomères : Isoprène	T 310	79
Styrène, 1-3 cyclohexadiène	T 311	82
Solvants : Benzène, hexane	T 320	82
Gaz : Argon	T 330	82
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES D'ÉTUDE DES VITESSES DE POLYMÉRISATION	T 400	83
Gravimétrie	T 410	83
Dilatométrie : Polymérisation en autoclave initiée par du lithium en suspension	T 421	84
Polymérisation en autoclave initiée par du lithium vaporisé sous vide	T 422	90
Polymérisation en tube de verre initiée par du lithium extrudé	T 423	91
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES D'ÉTUDE DES PRODUITS DE POLYMÉRISATION	T 500	93
Infrarouge : Composition de copolymères séquencés isoprène-styrène	T 510	93
Diffusion de la lumière : Détermination des masses moléculaires	T 520	93
Utilisation de cellule étanche	T 521	94
Viscosité : Utilisation de capillaire étanche	T 530	96

T 100. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES PRÉCAUTIONS PRISES ET LES MATÉRIELS UTILISÉS DANS LES POLYMÉRISATIONS

Pour étudier convenablement les polymérisations de diènes conjugués par les alcalins, il est nécessaire d'éviter que de l'oxygène, du gaz carbonique, de l'eau, conduisent par action sur les centres actifs à des alcoolates, sels d'acides carboxyliques et hydroxydes, tous inactifs. Des traces de telles impuretés peuvent même être ici très nuisibles vu la concentration généralement très faible des centres actifs organométalliques dans ces polymérisations. Il faut donc opérer à l'abri de l'air, soit sous vide, ou mieux, sous atmosphère de gaz inerte en surpression par rapport à l'atmosphère ambiante, afin d'éviter, en cas de fuite, toute rentrée d'air. Nous avons choisi l'argon purifié, car l'azote est susceptible de réagir avec le lithium. Il faut en outre utiliser des réactifs parfaitement débarrassés des impuretés gênantes et un matériel très propre. Les appareillages doivent, après montage, être purgé de l'air qu'ils contiennent par une succession de mises sous vide et de remplissage d'argon, ils doivent en outre être chauffés sous vide pour faciliter le départ de l'eau absorbée par les parois. Dans certains cas ils peuvent également être rincés avec la solution même d'initiateurs organométalliques. En plus de la nécessité d'opérer à l'abri de l'air, il est parfois nécessaire d'opérer sous des pressions assez élevées par suite des tensions de vapeur du solvant et du monomère aux fortes températures, ou par suite de l'emploi de gaz ammoniac.

Pour tenir compte des impératifs précédents, nous n'avons pas employé le matériel standard en verre, classique au laboratoire, mais un ensemble de matériels en verre pyrex épais ou en acier inoxydable permettant aussi de réaliser rapidement par leur combinaison différents montages. Les plus couramment utilisés sont des tubes ou des bouteilles en verre épais obturés au moyen de joints de téflon et de pièces en acier inoxydables appliqués au moyen de tirants filetés sur les rebords rodés. Aux pièces métalliques sont soudées les canalisations nécessaires.

Les tubes de pyrex employés peuvent être gradués, leurs diamètres et leurs longueurs sont choisis en fonction des besoins. Les bouteilles en verre épais ont des capacités de 250, 500, 1 000 ou 1 500 cm^3, elles résistent à des pressions intérieures qui vont respectivement de 30 à 10 kg/cm^2.

Les robinets en acier inoxydable sont des robinets à pointeaux, ils proviennent de la firme américaine « Autoclave Engineers ».

Les connexions entre les différents appareils sont réalisées au moyen de tuyaux d'acier inoxydable, qui sont raccordés de façon étanche aux robinets par écrasement d'un bicone d'acier à la fois autour de la canalisation et à l'intérieur d'une portée conique usinée dans le robinet. Ce type de raccord est compatible avec de nombreux montages et démontages successifs des mêmes pièces. Des rodages en acier inoxydable permettent éventuellement le raccordement avec les rodages des appareils classiques en verre.

Les joints d'étanchéité, écrasés entre verre et acier, sont généralement en « téflon », ils sont en polyéthylène, s'ils doivent être en contact avec des solutions dans l'ammoniac de métaux alcalins. Afin d'éviter tout accident en cas d'explosion les appareils sous pression sont entourés d'une protection en tôle perforée. Il y a même parfois lieu de les manipuler à l'abri d'un blindage lorsqu'il s'agit par exemple de polymériser de l'isoprène en masse ou de préparer des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac.

T 200. PRÉPARATIONS DES RÉACTIFS

T 210. Préparation de lithium en suspension dans le benzène

Du lithium est fondu dans de la vaseline (3-93) dans le récipient représenté par le schéma 1. Par le tube A arrive un courant d'argon qui est chauffé dans le bloc B et qui ne cesse de barboter doucement dans le récipient. C est un couvercle non étanche qui permet à l'argon de s'échapper. En D est introduit un thermomètre, pendant la manipulation la température est maintenue aux environs de 200 °C. L'agitation est assurée par un turbo-agitateur « Ultra Turrax TV 45 » tournant

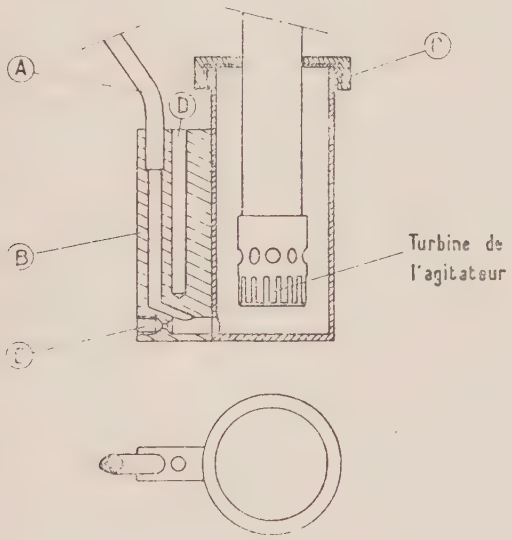


Schéma 1

Appareil pour la préparation des émulsions métalliques

à 8 000 t/mn. Après 10 mn d'agitation le moteur est arrêté. Lorsque la température est descendue aux environs de 100 °C, la suspension de lithium solide dans la vaseline fondue est transvasée rapidement dans le tube T_1 préalablement mis sous vide et raccordé au récipient par l'intermédiaire d'un robinet V_1 et d'une canalisation qui se visse en E. T_1 est ensuite monté comme l'indique le schéma 2. Il est mis sous pression d'argon par le robinet V_2 et la vaseline encore liquide s'écoule au travers du filtre F monté directement sur le tube T_1. F est constitué par un verre fritté G_4 monté au moyen de joints en téflon dans une pièce d'acier inoxydable. Du benzène purifié contenu dans la bouteille R sous pression d'argon est admis dans T_1. L'ensemble R + T_1 est secoué de façon que les grains de lithium se dispersent dans le benzène et soient ainsi lavés correctement. Le benzène de lavage est finalement chassé sous pression d'argon à travers F et V_3. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le benzène qui s'écoule par V_3 soit propre. Du benzène étant admis une dernière fois dans T_1 nous obtenons une

suspension dans du benzène purifié de particules sphériques de lithium dont le diamètre moyen est de 20 μ. Pour prélever dans un tube T_2 une quantité connue de lithium, ainsi en suspension, afin d'initier une polymérisation, nous opérons de la façon suivante : T_1 est relié à T_2 comme l'indique le schéma 3. T_1 étant sous pression d'argon et T_2 sous vide, l'ensemble est agité énergiquement et de temps en temps la communication est établie entre les deux tubes. Grâce à cette agitation, la suspension en T_1 est homogène et il est possible d'obtenir en T_2 une quantité de lithium proportionnelle au volume de suspension introduit. Cette proportionnalité a été vérifiée en déterminant, pour différents volumes introduits, les quantités de lithium correspondantes. Cette détermination a été faite par dosage de l'alcalinité de la solution résultant de l'attaque par l'alcool et de l'hydrolyse des volumes considérés.

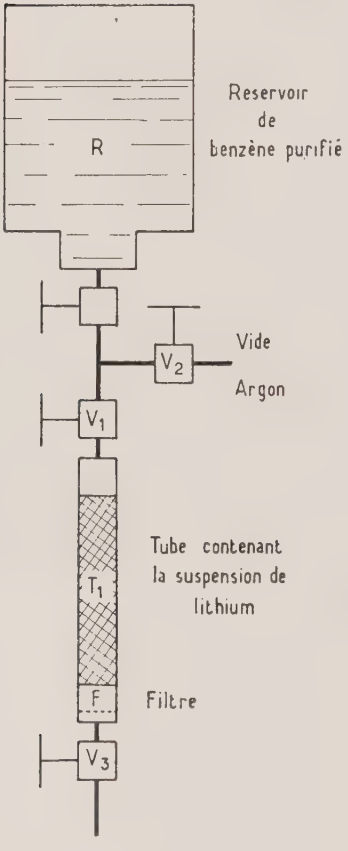


Schéma 2

Lavage et filtration
de suspension de lithium

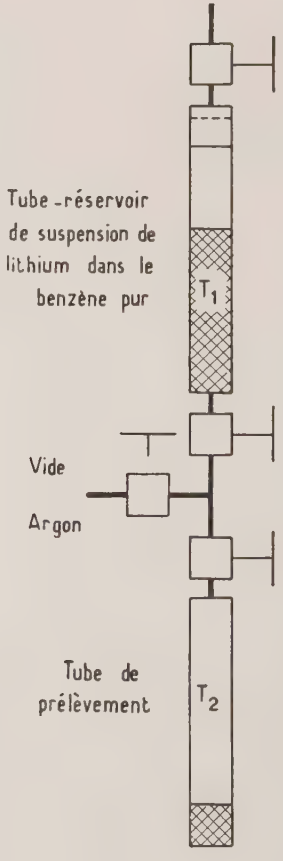


Schéma 3

Prélèvement homogène
de suspension de lithium

T 211. Préparation de sodium ou de potassium en suspension dans l'hexane

Pour cette préparation il n'est pas possible d'opérer exactement comme dans le cas du lithium, car à la filtration, le métal trop mou tend à s'agglomérer derrière le filtre, en outre nous avons vu que les suspensions obtenues ne peuvent pas être homogènes. Tout en utilisant le même appareillage que dans le cas du lithium nous dispersons le métal fondu dans du décane et cette suspension est envoyée directement dans l'autoclave de polymérisation au lieu du tube T_1. Là, après des décantations faciles, le décane est remplacé par de l'hexane purifié.

T 212. Préparation de solutions benzéniques de n-butyl-lithium

Dans cette préparation, nous utilisons la méthode de Ziegler (94) qui consiste à faire agir simplement du chlorure de butyle, en solution dans le benzène, sur un excès de lithium en petits morceaux, en évitant un échauffement trop intense (< 70 °C). Pour obtenir rapidement une réaction complète, nous opérons avec de minuscules cristaux de lithium obtenus par décomposition sous vide de la combinaison liquide du lithium et de l'ammoniac (60).

Mode opératoire.

Dans le tube T_1 (schéma 4) nous plaçons avant montage 2,8 g de lithium et quelques billes de verre. Le vide fait dans T_1 par le robinet V_1, de l'ammoniac

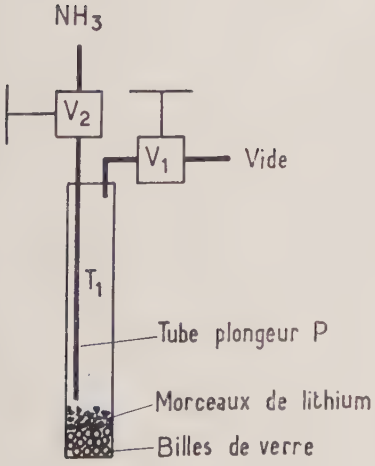


Schéma 4
Préparation de lithium spongieux

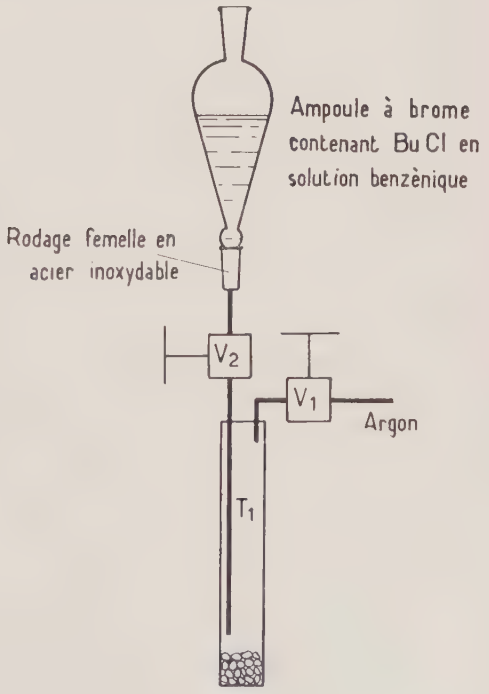


Schéma 5
Réaction de Bu Cl sur Li dans le benzène

gazeux est admis par V_2, jusqu'à ce que le lithium soit entièrement combiné à l'ammoniac. Par décomposition sous vide de la liqueur dorée obtenue, il se forme du lithium spongieux sur les parois du tube et des billes.

T_1 étant toujours sous vide, 50 cm³ de benzène anhydre sont introduits par V_2 (schéma 5) puis 10 cm³ de chlorure de butyle sec dans 50 cm³ de benzène anhydre sont ajoutés goutte à goutte. La réaction est rapide mais vu le mode d'introduction du réactif, il n'y a pas d'échauffement. Le réactif étant entièrement introduit, T_1 est mis sous pression d'argon.

Après une nuit de repos, le mélange de lithium en excès et de chlorure de lithium s'est déposé au fond du manchon T_1 et la solution limpide peut être aisément transvasée, par pression au travers du tube plongeur P et du filtre F, dans le tube réservoir T_2 préalablement purgé et mis sous vide par V_3 (schéma 6). La solution ainsi préparée a une normalité de 0,7, elle est conservée sous pression d'argon dans le réservoir T_2, elle est généralement diluée avec du benzène purifié, avant son utilisation.

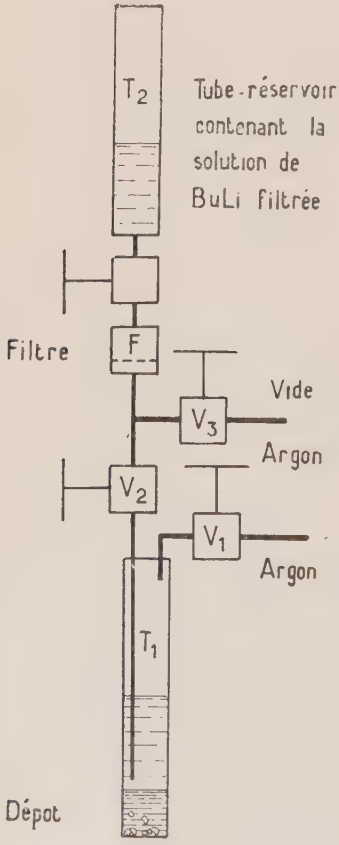


Schéma 6

Décantation et filtration de solution de BuLi

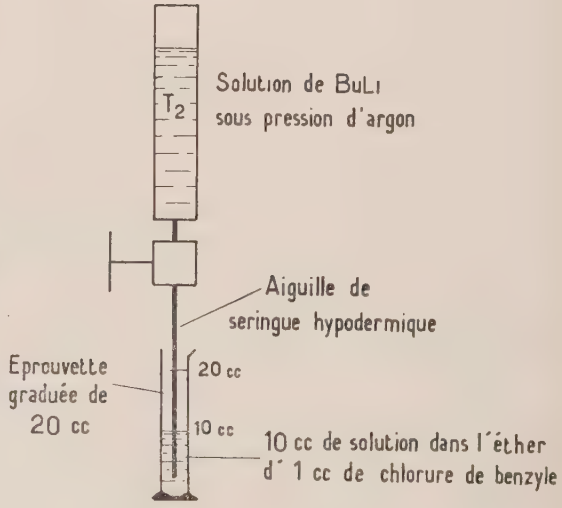


Schéma 7

Dosage du Butyl-Lithium

Dosage du butyl-lithium en solution.

La méthode utilisée est celle de H. Gilmann (95), elle consiste à déterminer après hydrolyse, d'une part l'alcalinité totale de la solution, d'autre part son alcalinité après réaction du butyl-lithium sur du chlorure de benzyle sec. La différence donne la teneur en organolithien. La réaction de la solution avec le chlorure de benzyle doit se faire sans que l'atmosphère ambiante puisse réagir avec le butyl-lithium. Pour cela, nous plaçons simplement dans une éprouvette graduée de 20 cm^3, 10 cm^3 d'une solution anhydre de chlorure de benzyle dans l'éther, et introduisons au sein de ce milieu 10 cm^3 de solution à doser au moyen d'une aiguille de seringue hypodermique. Cette aiguille est reliée au robinet du réservoir T_2 de solution de butyl-lithium sous pression d'argon, elle est assez longue pour que son orifice puisse aller jusqu'au fond de l'éprouvette (schéma 7). La réaction du chlorure de benzyle est rapide, l'hydrolyse et le dosage alcalimétrique sont ensuite effectués normalement.

T 213. Préparation de solutions benzéniques de macroorganolithiens

De l'isoprène à la concentration de 0,5 mole/l dans le benzène est polymérisé au moyen de fortes quantités de lithium en suspension (de 5 à 10 g), suivant la technique décrite dans le chapitre T 421. Une fois terminée la polymérisation, l'autoclave utilisé est monté comme l'indique le schéma 8. Après 24 heures de repos, le lithium se trouve rassemblé en haut de l'autoclave et il est possible de transvaser par pression la solution de macroorganolithiens au travers du filtre F dans le tube T préalablement purgé et mis sous vide. La solution limpide obtenue sert ensuite directement à initier, dans le tube T même, la polymérisation de styrène ou de nouvelles quantités d'isoprène.

T 214. Préparation de solutions dans l'hexane de macroorganosodiques ou de macroorganopotassiques

Au lieu d'utiliser du lithium comme c'est le cas dans le chapitre T 213, prenons du sodium ou du potassium (20 à 30 g en suspension dans l'hexane) et réalisons à la fin de la polymérisation le montage indiqué par le schéma 9. Après 3 heures de repos, le métal dense a décanté, et la solution est transvasée dans le tube T_1, préalablement purgé et mis sous vide. Le tube T_1 est ensuite relié au tube T_2 comme le montre le schéma 10. Après 12 heures de repos, du métal s'est encore déposé dans T_1, T_1 est mis sous pression d'argon par V_1 et la solution est filtrée doucement au travers de V_2 et du filtre F dans le tube T_2 préalablement purgé et mis sous vide. La solution conservée sous pression d'argon dans le tube T_2 peut ensuite être concentrée ou diluée dans le tube T_2 même et constituer alors une solution à la concentration voulue d'initiateur de polymérisation.

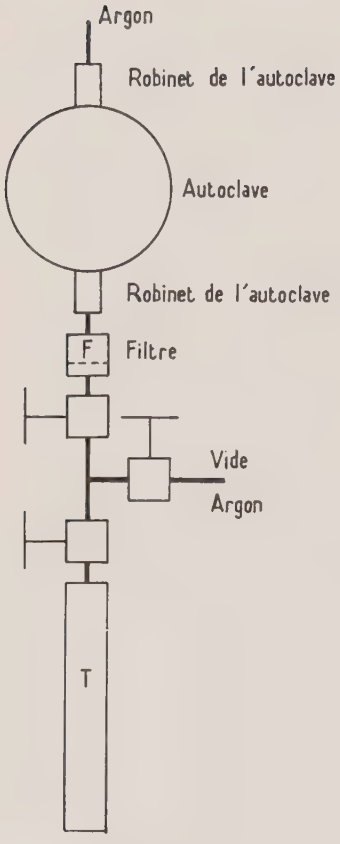


Schéma 8

Préparation de solutions benzéniques de macroorganolithiens

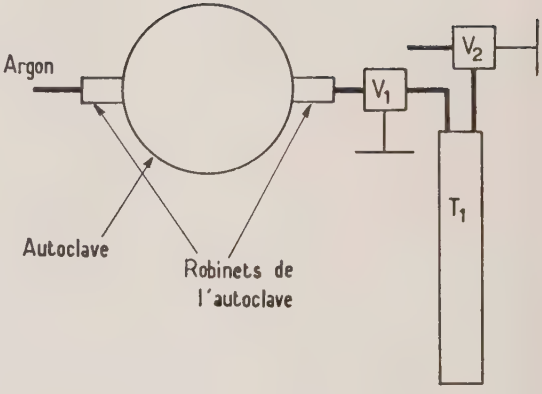


Schéma 9

Première décantation des solutions de macroorganoalcalins

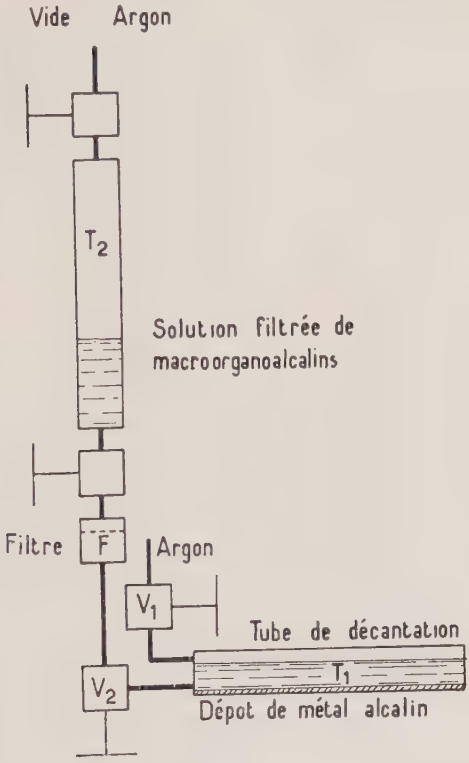


Schéma 10

Deuxième décantation et filtration des solutions de macroorganoalcalins

T 300. PURIFICATIONS DES RÉACTIFS

T 310. Purification de l'isoprène

L'isoprène utilisé est l'isoprène de qualité « pure grade » de la « Philipps Petroleum Company ». Il est distillé une première fois sous argon pour éliminer l'antioxydant. Puis, dans un même appareil (schéma 11), il est maintenu à l'ébullition sous reflux en présence de sodium pendant 4 heures et distillé ensuite dans une bouteille contenant du lithium spongieux (voir T 212). Après avoir été consciencieusement purgé, l'ensemble de cet appareillage est maintenu sous une faible surpression d'argon purifié, pendant toute la durée des opérations. Après une polymérisation partielle dans cette bouteille, l'isoprène est distillé sous vide dans un réservoir relié à un tube gradué. Le montage correspondant à cette nouvelle opération est figuré sur le schéma 12. L'isoprène qui a distillé dans le réservoir est retransvasé dans la bouteille sans que l'appareil soit démonté. A nouveau, après une polymérisation partielle il est distillé dans le réservoir. Ces dernières opérations ont pour but d'éliminer les quelques impuretés qui peuvent encore souiller le réservoir et les canalisations, en dépit des précautions prises pour les nettoyer, les purger et éliminer l'eau adsorbée par leurs parois. L'isoprène est finalement conservé sous pression d'argon.

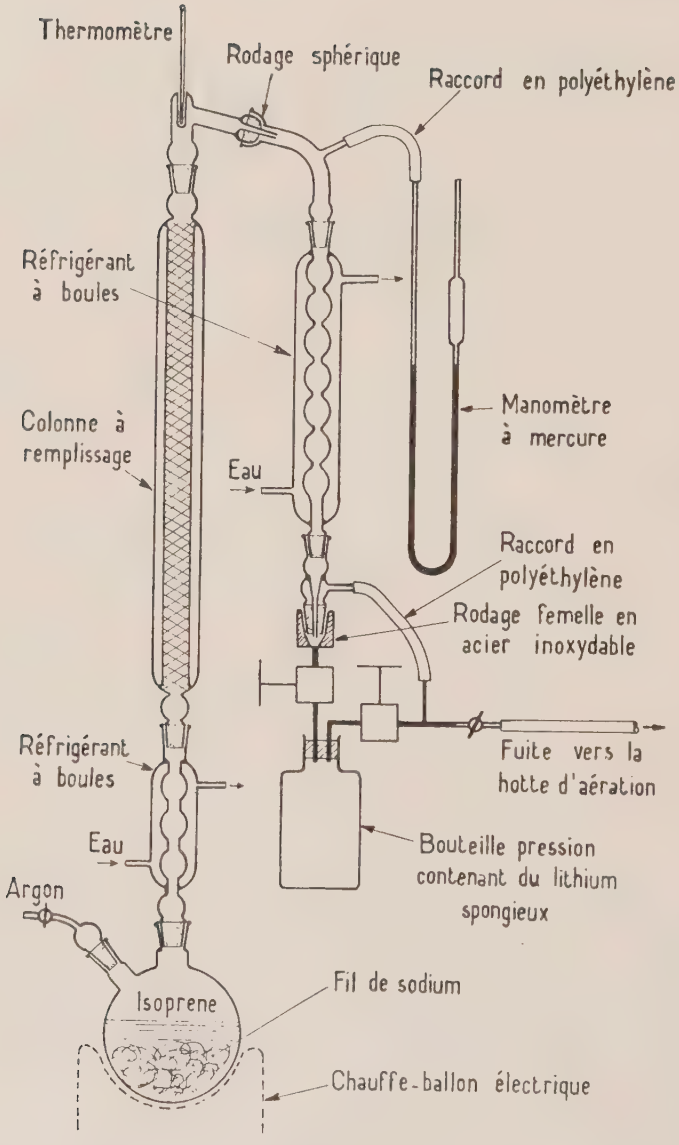


Schéma 11

Distillation d'isoprène sur sodium en atmosphère d'argon

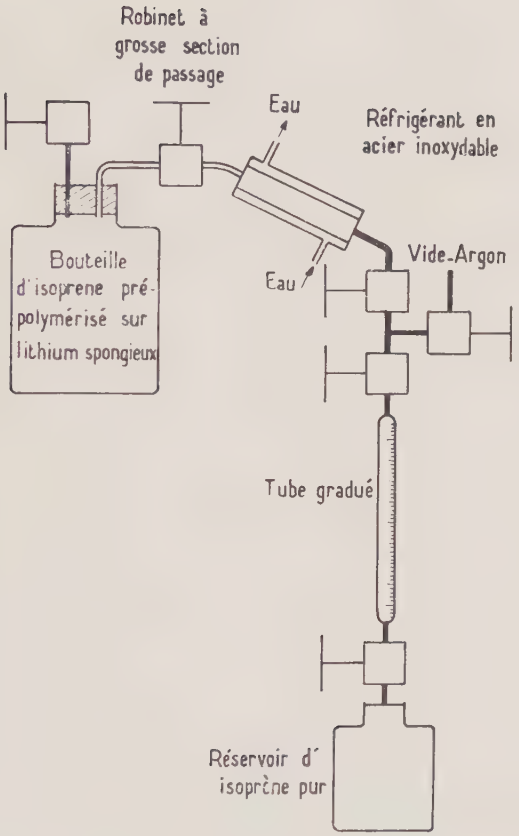


Schéma 12

Distillation d'isoprène après polymérisation partielle sur métal alcalin

T 311. Purification du styrène et du 1-3 cyclohexadiène

Le styrène commercial après lavage avec une solution aqueuse de potasse et séchage, ainsi que le 1-3 cyclohexadiène après sa préparation, sont purifiés par une première distillation sur sodium en atmosphère d'argon suivie d'une deuxième distillation sur sodium, sous vide, dans un appareillage (schéma 13) permettant de distiller directement le monomère dans un tube réservoir gradué, où il est conservé sous pression d'argon. Dans le cas du styrène, il y a polymérisation partielle avant la deuxième distillation.

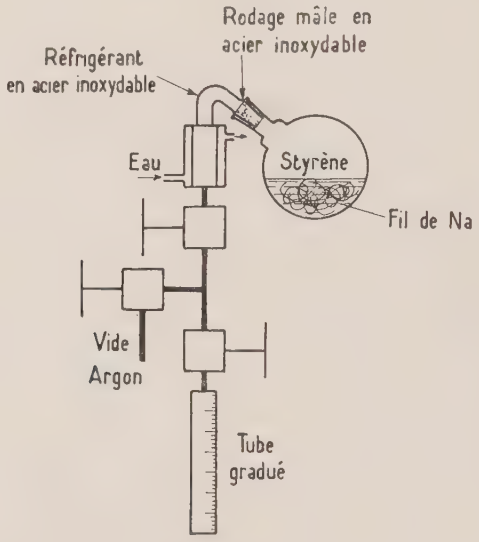


Schéma 13

Distillation sous vide de monomère sur sodium en fils

T 320. Purification du benzène et de l'hexane

Après purification par une série de distillations classiques chacun de ces solvants est introduit sous vide dans une bouteille contenant du sodium en fils. Après deux ou trois jours, du butyl-lithium en solution dans le benzène ou l'hexane est ajouté dans la bouteille, toujours sous vide. Suivant un montage analogue à celui du schéma 12 cette bouteille est ensuite raccordée à une deuxième bouteille contenant du sodium en fils. Finalement, après les purges habituelles, le solvant est distillé sous vide dans cette seconde bouteille, où il est conservé sous pression d'argon.

T 330. Purification de l'argon

Comme les moindres traces d'oxygène et d'eau détruisent les extrémités organométalliques actives dans les polymérisations, il est nécessaire de purifier l'argon commercial utilisé. Pour cela l'argon, sous une pression de 5 kg/cm^2, passe d'abord dans un four chauffé à 200 °C, contenant de l'oxyde de cuivre réduit déposé sur kieselguhr. Puis il est desséché par passage dans une colonne d'un mètre de haut

contenant du perchlorate de magnésium. L'argon est finalement canalisé vers les postes d'utilisation qui sont munis de manodétendeurs.

La préparation du catalyseur utilisé ici pour éliminer l'oxygène a été décrite par SOMMER (96). 250 g de $CuCl_2$, 2 H_2O sont dissous dans 2 litres d'eau; 250 g de terre d'infusoires sont ajoutés et le tout est précipité avec forte agitation par une solution de 200 g de soude dans 500 cm^3 d'eau à 60 °C.

Après une attente de dix minutes, la masse est versée dans 10 litres d'eau distillée. Une fois le précipité déposé, l'eau surnageante est soutirée, et le mélange oxyde-terre d'infusoires est lavé et essoré sur un gros Büchner. Le gâteau humide est alors découpé en petits cubes d'arête de 5 mm qui sont séchés complètement à l'étuve entre 150 et 180 °C, jusqu'à ce que les morceaux prennent une teinte brunâtre. Le matériau obtenu est débarrassé de sa poussière sur un tamis à grosses mailles il sert ensuite au remplissage du four cité plus haut. Dans ce four même, qui a été purgé de son air par un courant d'argon, l'oxyde de cuivre est réduit à 200 °C par un lent courant d'hydrogène. L'eau formée est condensée puis éliminée.

T 400. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES D'ÉTUDE DES VITESSES DE POLYMÉRISATION

T 410. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE D'ÉTUDE DES VITESSES DE POLYMÉRISATION

Appelons R_1 le réservoir de solution d'initiateur organométallique, le butyllithium par exemple. Un volume connu de cette solution, qui peut être dosée au préalable, est transvasé dans un tube de polymérisation T préalablement purgé, rincé avec de la solution de R_1 et mis sous vide. T est ensuite mis à la température choisie pour la polymérisation. Un réservoir R_2 à burette graduée, contenant de l'isoprène purifié, est alors rapidement raccordé à T, et un volume connu d'isoprène est injecté dans T, après purge des canalisations. T est mis sous pression d'argon. Un échantillon de la solution contenue dans T est immédiatement prélevé. Le tube est ensuite placé sans retard dans une étuve à secousses, maintenue à la température désirée. D'autres prélèvements sont effectués régulièrement au cours de la polymérisation.

Pour faire un prélèvement, il suffit d'ouvrir le robinet V qui ferme T et qui est muni d'un petit bec, et de faire couler dans une éprouvette un peu de la solution qui est sous pression dans T. Comme auparavant une goutte de méthanol ou d'isopropanol a été mise dans l'éprouvette, les organométalliques de l'échantillon se trouvent détruits instantanément et la polymérisation est arrêtée. Au moyen d'une pipette jaugée, un volume u est ensuite transvasé de l'éprouvette dans une petite bouteille tarée. L'extrait sec correspondant est obtenu par évaporation et étuvage sous vide, son poids p est finalement déterminé. Il est alors possible de connaître à l'instant t de chaque prélèvement la quantité $I_o - I(t)$, où I_o et $I(t)$ représentent les concentrations en isoprène aux instants o et t :

$$I_o \quad I(t) = \frac{p - p_o}{68u}$$

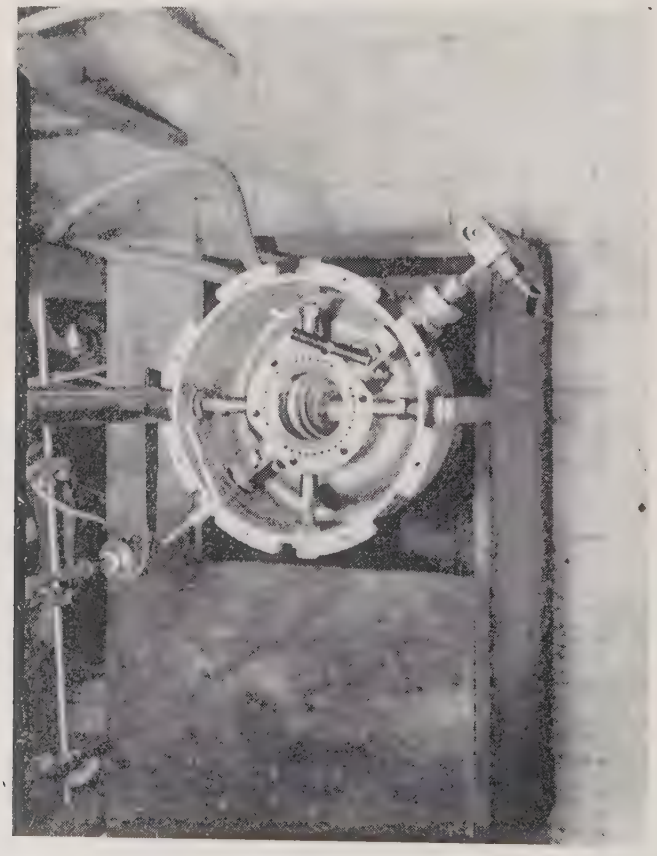
p_o désignant le poids de l'extrait sec du prélèvement pris à l'instant initial où il n'y a pas encore de polymère formé.

Pour chaque essai nous avons ainsi pu suivre la polymérisation et tracer la courbe $I_o - I(t)$.

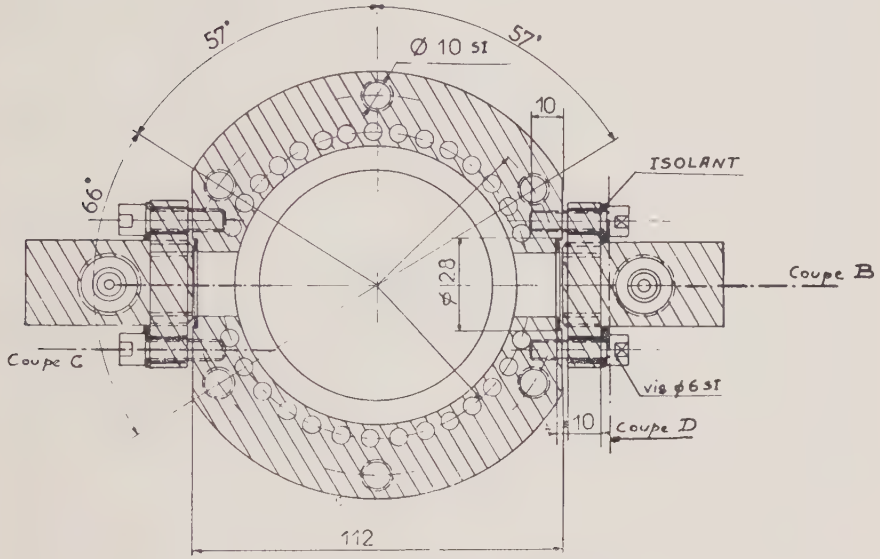
T 421. Méthode dilatométrique d'étude cinétique de polymérisations faites en autoclave d'acier au moyen de lithium en suspension

L'appareillage que nous avons réalisé pour l'étude cinétique des polymérisations par le lithium comporte :

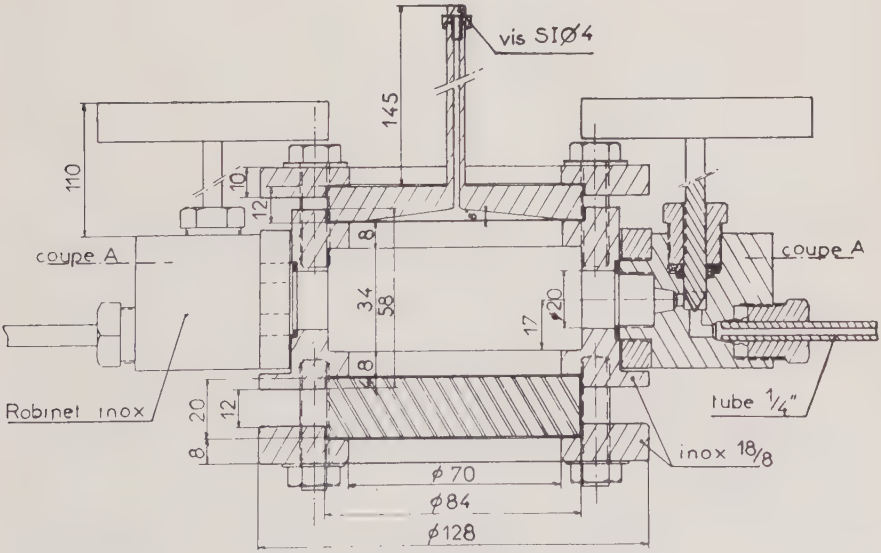
1° Un autoclave où s'effectuent les polymérisations. Cet autoclave, en acier inoxydable, a été calculé pour résister à des pressions allant jusqu'à 60 kg/cm^2. Sa capacité est de 250 cm^3. Cet appareil (voir les plans cotés 1 et 2) se compose d'un cylindre en acier inoxydable dont les faces, appliquées par des brides, sont des disques en acier inoxydable ou bien en pyrex. Le disque métallique supérieur est légèrement conique vers l'intérieur de l'autoclave; en son centre est ménagée une fuite, ceci permet le départ des bulles et assure un bon remplissage. Sur le cylindre sont vissés deux robinets diamétralement opposés qui permettent le remplissage et la communication avec le dilatomètre. Les différents joints sont en téflon. La paroi du cylindre est percée de trous longitudinaux où circule l'eau de thermostatation.



Vue intérieure de l'autoclave



Plan coté 1. Coupe A de l'autoclave



Plan coté 2. Coupe B de l'autoclave

2° Un tube dilatométrique transparent permet de repérer le niveau du milieu réactionnel, et de suivre ainsi la contraction lors de la polymérisation. C'est un tube de verre de longueur égale à 50 cm environ, dont le diamètre intérieur très uniforme est choisi en tenant compte de la contraction totale enregistrée, et de la précision désirée. L'extrémité inférieure de ce tube est raccordée par collage à l' « Araldite » à une canalisation en acier inoxydable, elle-même vissée sur l'un des robinets de l'autoclave. L'extrémité supérieure est reliée par un tuyau souple à une source d'argon purifié, sous pression.

3° Une double enveloppe métallique dans laquelle est placé l'autoclave. Cette double enveloppe est constituée par un récipient métallique cylindrique, avec couvercle supérieur amovible. Le fond du récipient et son couvercle peuvent comporter en leurs centres deux hublots de pyrex correspondant à ceux de l'autoclave, à l'intérieur duquel il est ainsi possible de voir. Trois presse-étoupes permettent la sortie des trois canalisations qui assurent l'alimentation de l'autoclave, la communication avec le dilatomètre, et le départ des bulles. Un système de quatre vis latérales maintient solidement l'autoclave au centre de la double enveloppe (voir le schéma 14). Un dispositif oblige l'eau de thermostatation à circuler à l'intérieur de la double enveloppe en traversant les trous percés dans la paroi cylindrique de l'autoclave (voir le schéma 15).

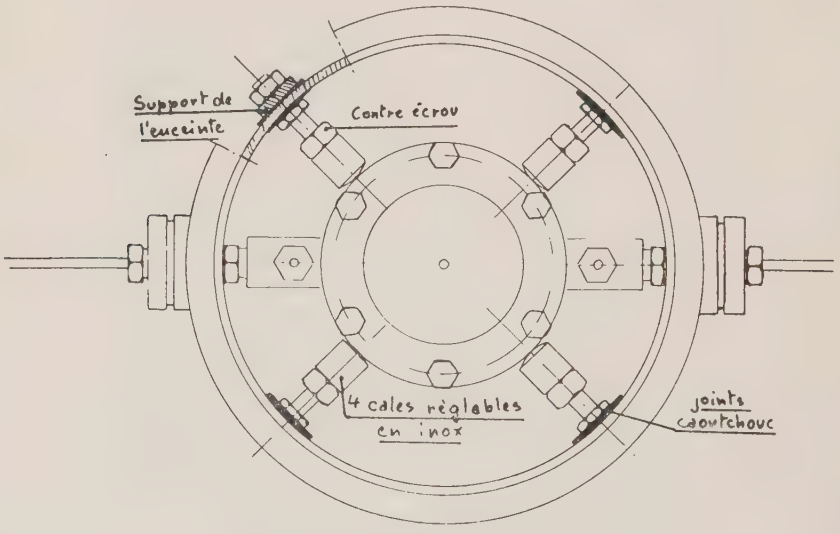


Schéma 14

Système de fixation de l'autoclave

4° Un agitateur planétaire, sur le plateau duquel est fixé la double enveloppe ainsi qu'une potence destinée à étayer le tube dilatométrique fragile. Lorsque cet appareil est en mouvement, une bille d'acier inoxydable de 36 mm de diamètre roule à l'intérieur de l'autoclave où elle a été placée et où elle assure ainsi une agitation énergique du milieu réactionnel. Plusieurs petites billes de 10 mm de diamètre peuvent aussi être mises dans l'autoclave afin d'assurer rapidement l'écrasement des particules de lithium;

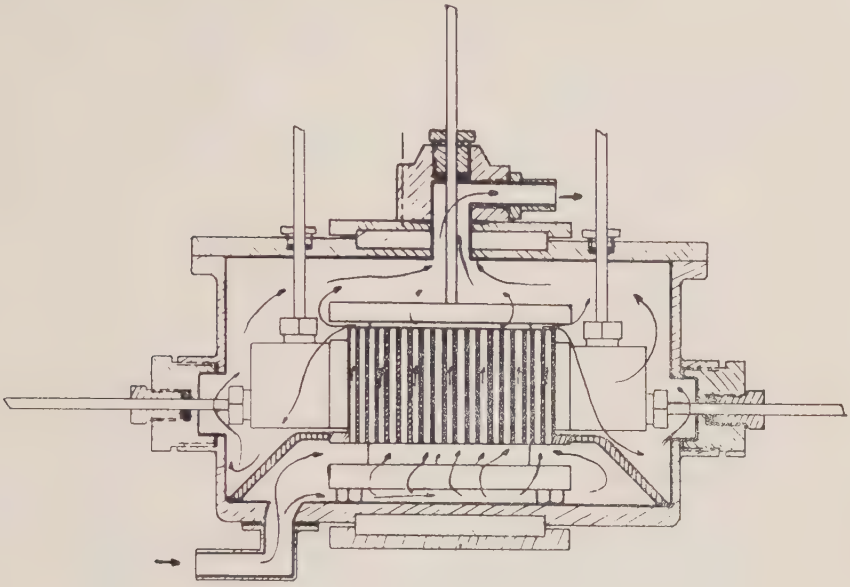


Schéma 15

Circulation de l'eau de thermostatation

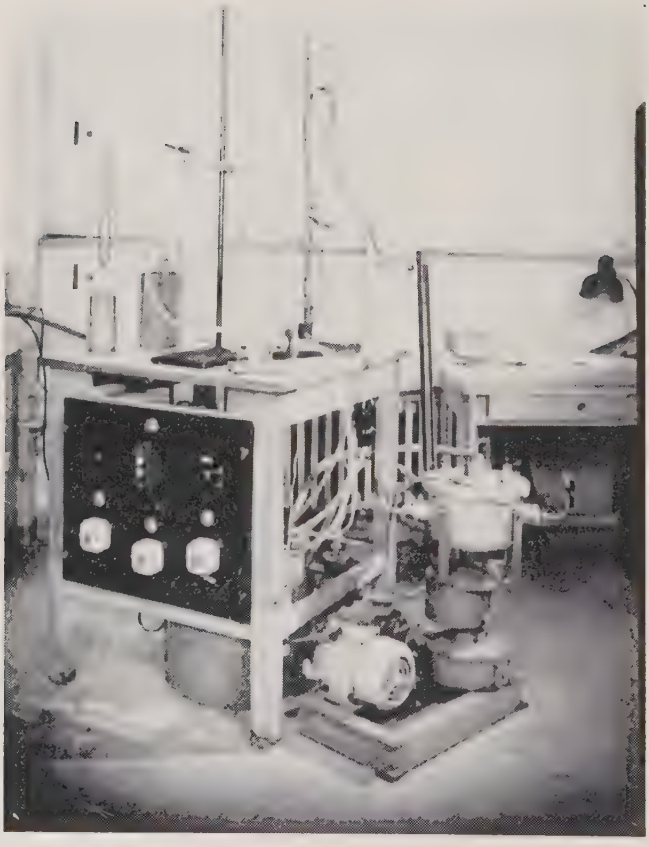
5° Un thermostat à eau.

6° Une pompe centrifuge, qui grâce à des canalisations souples de caoutchouc, assure la circulation de l'eau entre la double enveloppe et le bac du thermostat.

7° Un tableau de commandes électriques.

8° Un coffrage en bois qui abrite l'ensemble des appareils tout en ménageant un accès commode à l'autoclave muni de son dilatomètre.

Le schéma 16 permet de suivre le mode opératoire adopté pour l'étude dilatométrique d'une polymérisation d'isoprène par du lithium en suspension dans le benzène. L'appareillage décrit précédemment étant monté, le thermostat est réglé à la température désirée et la circulation d'eau est établie. Pendant ce temps, par le dilatomètre et le robinet V_1, l'autoclave est purgé et mis sous vide. Le tube T_1 contient sous pression d'argon la quantité voulue de lithium en fine suspension dans un volume de benzène purifié de l'ordre de 190 cm^3, il est raccordé au robinet V_2. Après purge de la canalisation de raccordement, et fermeture de V_1, la suspension est injectée dans l'autoclave. Une fois T_1 retiré, l'appareil est agité pendant une demi-heure puis arrêté. Un réservoir R_1, muni d'un tube gradué contenant de l'isoprène, est branché sur V_2; 11 cm^3 d'isoprène sont alors introduits par pression d'argon dans l'autoclave. R_1 est remplacé par un réservoir R_2 de benzène purifié sous pression d'argon, du benzène complète alors le volume libre de l'autoclave, qui n'est que de 220 cm^3 à cause des billes. Le bon remplissage est vérifié en ouvrant légèrement la fuite, et en la refermant dès l'apparition de liquide. Une pression d'argon inférieure à celle du réservoir R_2 est obtenue par manodétendeur, et établie dans le dilatomètre. V_1 est ouvert doucement, et la solution monte dans le dilatomètre. V_2 est fermé, la pression d'argon dans le dilatomètre



Vue générale de l'autoclave de polymérisation

est augmentée (4 kg/cm²), R_2 est retiré. L'agitateur est remis en marche, alors l'équilibre thermique est très rapidement atteint.

L'échauffement a fait monter le niveau dans le dilatomètre; il est ramené au repère fixé par une brève ouverture de la fuite, ce qui permet de vérifier à nouveau le remplissage correct de l'autoclave. Au cours de la polymérisation, l'agitation est régulièrement arrêtée pendant de courts instants, pour permettre la mesure de la descente l du niveau dans le dilatomètre.

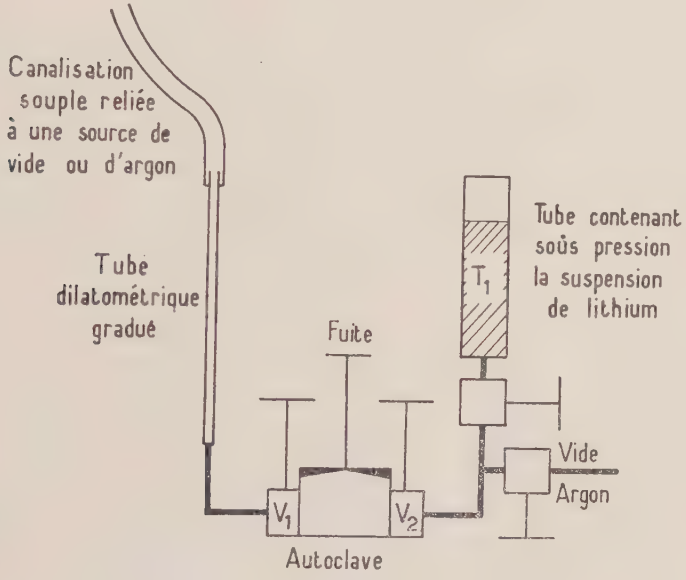


Schéma 16

Remplissage de l'autoclave

Dans nos différents essais, arrêtés pour $I = 0$ et $I = 0{,}77\ I_o$, nous avons pu vérifier la proportionnalité entre la contraction et la quantité de polymère formé, celle-ci ayant été déterminée par pesée du polymère contenu dans un volume connu du milieu réactionnel. Une telle proportionnalité est d'ailleurs généralement admise dans les études dilatométriques de polymérisation.

En portant sur un graphique en fonction du temps la quantité $I_o \frac{1}{L}$ nous obtenons donc la courbe de polymérisation représentative de la fonction $I_o - I\ (t)$. Nous désignons par L la descente du niveau correspondant à la polymérisation complète. Toutes les courbes de polymérisations que nous avons obtenues dans nos essais présentent des tangentes initiales de pente nulle. Nous pouvons donc penser que dans les opérations décrites précédemment nous avons opéré assez vite pour pouvoir enregistrer convenablement le début des polymérisations.

Nous avons vu qu'avant l'introduction d'isoprène, l'autoclave contenant le lithium en suspension dans le benzène est agité pendant une demi-heure. Cette agitation permet aux particules de lithium d'être rapidement transformées par les billes d'acier en paillettes brillantes. Nous admettons que la surface de ces paillettes est proportionnelle au poids de lithium, lorsque ce poids est faible et lorsque

le lithium provient d'une même suspension initiale. Les résultats de nos études cinétiques ont d'ailleurs justifié cette supposition. En outre la surface de ces paillettes ne doit pas être modifiée pratiquement par l'agitation ultérieure au cours de la polymérisation, si celle-ci ne dure pas toutefois plus de 3 ou 4 heures. En effet des expériences faites à 40 °C et 80 °C au moyen de 0,2 g de Li et avec des agitations préalables de 2 heures nous ont donné des courbes de polymérisation absolument identiques à celles qui avaient été obtenues avec une agitation préalable d'une demi-heure seulement.

T 422. Méthode dilatométrique d'étude de polymérisations faites en autoclave au moyen de lithium déposé sous vide

Dans l'autoclave décrit plus haut nous avons également réalisé des polymérisations initiées au moyen d'un film de lithium obtenu par vaporisation sous vide dans l'autoclave lui-même de la façon suivante (voir le schéma 17) :

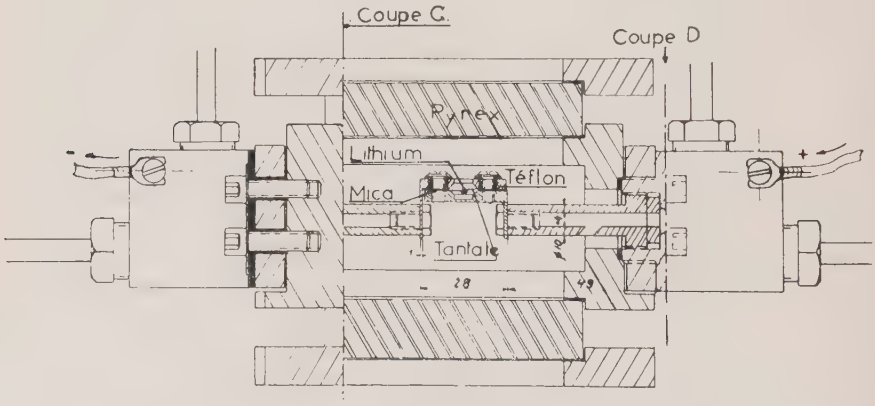


Schéma 17

Dispositif de vaporisation

Les robinets vissés sur l'autoclave sont isolés électriquement de ce dernier. Des électrodes sont vissées sur ces robinets à l'intérieur de l'autoclave, elles sont creuses de façon à laisser passer ultérieurement les solutions. Entre ces deux électrodes est fixé un petit ruban de tantale (largeur = 2 mm, longueur = 2 cm, épaisseur = 10 mm) au centre duquel est maintenu un petit cube de lithium. L'autoclave ayant été soumis pendant longtemps au vide (10^{-5} mm de Hg) d'une pompe à diffusion, un courant électrique de 20 ampères traverse le ruban, le lithium se vaporise. Grâce à un diaphragme entourant le cube de lithium, le dépôt est limité sur la face intérieure du hublot supérieur à un disque dont il est d'ailleurs possible de faire varier le diamètre en jouant sur le diaphragme.

T423. Méthode dilatométrique d'étude de polymérisations effectuées en tube de verre au moyen de lithium extrudé

L'appareil construit pour faire cette étude est représenté par le plan coté 3.

Le mode opératoire comprend les opérations suivantes :

La presse à lithium A est remplie de lithium, et, au moyen d'un vérin hydraulique, un peu de lithium est extrudé, le fil est détaché au ras de la filière.

Le tube T est monté, fermé à ses deux extrémités par A et par l'ensemble B. L'étanchéité du montage est vérifiée.

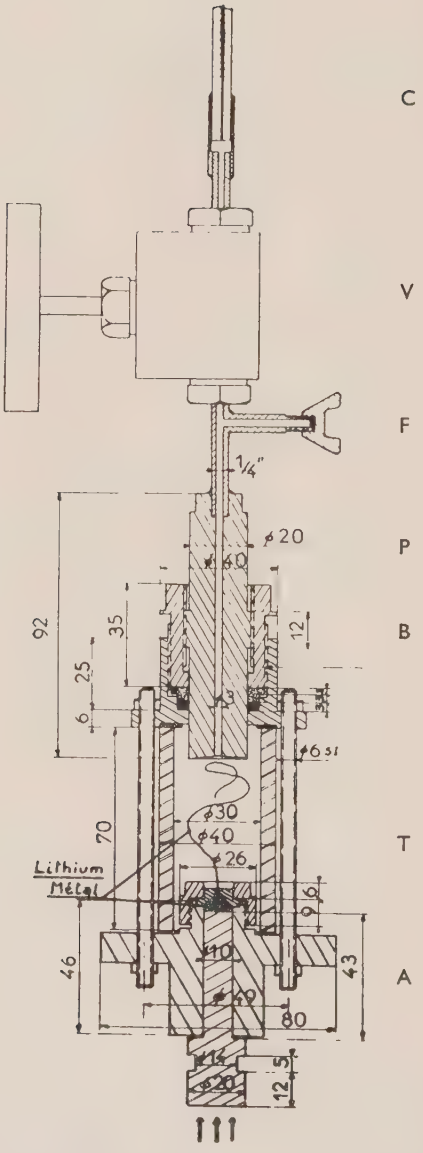
Après purge et mise sous vide, T est rempli presque complètement de la solution choisie d'isoprène dans le benzène.

Au moyen du vérin, la quantité voulue de lithium est extrudée directement dans le milieu réactionnel.

En vissant le piston P, le remplissage total est obtenu. Le tube capillaire C en verre est adapté sur le robinet V. Ce capillaire comporte à son extrémité libre un petit réservoir sphérique fermé par un petit robinet en verre qui grâce à un ressort résiste à la pression. C est purgé et mis sous pression d'argon par ce robinet de verre qui est finalement fermé.

Le tube de polymérisation T est plongé dans un bac à huile de thermostat. V est ouvert, l'élévation de température fait monter le liquide dans le dilatomètre. La fuite F permet éventuellement d'éliminer un excès de solution.

En jouant sur le piston P il est possible de régler le niveau dans le dilatomètre, en particulier de le faire remonter en cours de polymérisation.



Plan coté 3. Dilatomètre pour polymérisation sur fils de lithium

T 500. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES D'ÉTUDE DES PRODUITS DE POLYMÉRISATION

T 510. Étude par absorption des infrarouges de la composition de copolymères séquencés isoprène-styrène

Le spectrographe infrarouge utilisé est un appareil Perkin-Elmer nº 21. L'épaisseur de la cellule est prise égale à 1 mm. Le solvant employé est le sulfure de carbone. La concentration des solutions en polymère est de 3 p. 100.

L'étalonnage a été fait au moyen de mélanges en proportion connue de polystyrène et de polyisoprène stéréorégulier (1-4 cis) préparé avec le lithium. La figure 25 fournit la courbe qui se déduit des spectres IR correspondants et qui représente l'absorbance à 14,29 μ en fonction du taux de polystyrène.

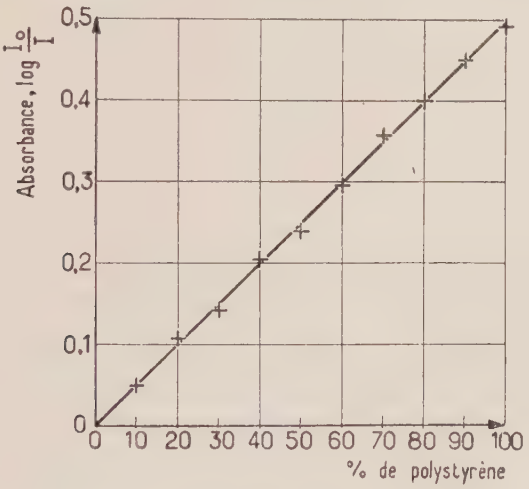


Fig. 25

Absorbance I.R fonction du taux de polystyrène pour des solutions à 3 % dans CS_2 d'un mélange polystyrène polyisoprène

T 520. Détermination des masses moléculaires par diffusion de la lumière

La méthode employée pour effectuer ces déterminations ne présente aucune particularité. L'appareil de diffusion est le photogoniodiffusomètre de Wippler et Scheibling (37). La longueur d'onde de la lumière utilisée est de 5 460 Å. Les solutions de polymères sont dépoussiérées par centrifugation d'une heure à 14 000 t/mn. Les résultats de la diffusion sont dépouillés en utilisant la méthode de Zimm (97).

$\frac{dn}{dc} = 0{,}124$ pour le polyisoprène stéréorégulier préparé sur lithium et en solution dans le cyclohexane (68).

$\frac{dn}{dc} = 0{,}100$ pour le polyisoprène préparé avec le sodium ou le potassium et en solution dans le cyclohexane. Nous avons obtenu cette valeur au moyen d'un interféromètre Zeiss.

$\frac{dn}{dc} = 0{,}079$ pour le polystyrène en solution dans le chlorobenzène (67).

Nous devons toutefois préciser comment ont été préparées les solutions de polyisoprène, qui comme nous le savons, est très sensible à l'action dégradante de l'oxygène.

Le solvant pur utilisé est soumis à une ébullition sous vide, suivie d'un barbotage d'argon. Un anti-oxydant non fluorescent (98), la paratertiobutylcatéchol, est ensuite dissous à raison de 1 g par litre. Le solvant, ainsi préparé, est conservé en atmosphère d'argon.

Le polymère est obtenu par précipitation au moyen de méthanol de sa solution benzénique contenant aussi de l'anti-oxydant. Il est séché sous le vide d'une pompe à palette. Un poids connu de polymère est introduit dans une fiole jaugée de 250 cm^3.

200 cm^3 de solvant sont ajoutés dans la fiole dont l'atmosphère est remplacée par de l'argon. La fiole fermée est agitée jusqu'à dissolution complète du polyisoprène.

Le volume de la fiole est complété avec du solvant, et la manipulation est poursuivie normalement.

Dans le cas où il s'agit de polyisoprène collant et visqueux, ce qui arrive souvent lorsque le catalyseur est du sodium ou du potassium, la concentration de la solution mère est déterminée par pesée de l'extrait sec d'un volume connu de cette solution, en tenant compte du poids de l'antioxydant.

L'efficacité des précautions prises précédemment contre l'oxydation des polyisoprènes a été vérifiée. Ainsi nous n'avons constaté aucune variation dans la diffusion de la lumière par des solutions de polyisoprènes ainsi préparées et conservées une semaine dans les cellules mêmes de diffusion en atmosphère saturée de solvant pour éviter toute évaporation. En outre un polyisoprène de masse 300.000 a pu être dissous, reprécipité et redissous en prenant les précautions précédentes, sans que sa masse moléculaire ait été altérée.

T 521. Diffusion de la lumière en cellule étanche du système n-butyl-lithium, benzène, isoprène

Cellule de diffusion (schéma 18).

La cellule de diffusion utilisée est constituée par un tube en pyrex à rebord rodé plat. Sur ce rebord vient s'appliquer une pièce en acier inoxydable qui sert de support à une membrane filtrante « Millipore », de porosité égale à 0,3 μ. Cette membrane permet de n'introduire dans la cellule que des réactifs soigneusement filtrés. Le joint d'étanchéité en polyéthylène est appliqué à chaud. Les robinets à pointeaux sont les robinets en acier inoxydable, cités au chapitre T 100.

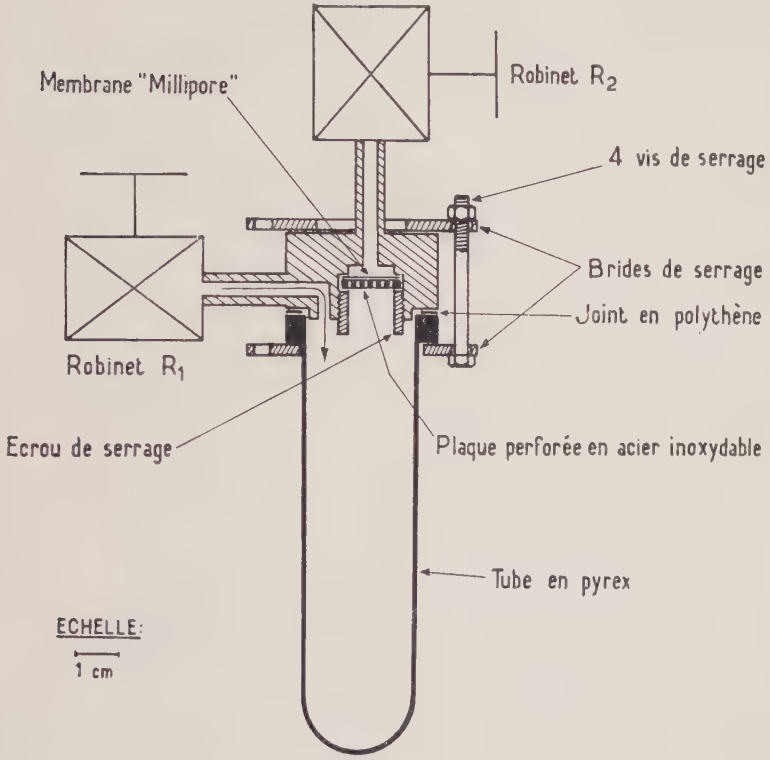


Schéma 18

Cellule de diffusion étanche avec filtre

Technique de remplissage de la cellule (schéma 19).

Le tube en pyrex de la cellule C de diffusion est chauffé pendant plusieurs heures sous le vide d'une pompe à diffusion d'huile, afin d'éliminer l'eau adsorbée sur les parois de verre. Les canalisations et le tube réservoir R_1 ayant été purgés par le robinet V_1 nous faisons couler dans R_1 une certaine quantité de solution benzénique de butyl-lithium contenue sous pression d'argon dans le réservoir R_2, ceci permet entre autres d'éliminer des canalisations les impuretés résiduelles gênantes. Nous admettons la quantité voulue de solution de butyl-lithium en C, à travers V_2 et le filtre incorporé à la cellule. Par cette même voie nous distillons ensuite sous vide successivement du benzène à partir de R_1 et de l'isoprène à partir du réservoir R_3 où il a été préalablement polymérisé partiellement sur lithium. La distillation intermédiaire du benzène a pour but de diluer la solution de butyl-lithium en C, et de rincer filtre et canalisations, à l'intérieur desquels du butyl-lithium non éliminé provoquerait des polymérisations intempestives d'isoprène. Les réactifs sont introduits dans la cellule C, compte tenu des niveaux repérés qu'ils y atteignent. Tout le matériel utilisé doit évidemment être parfaitement propre avant montage.

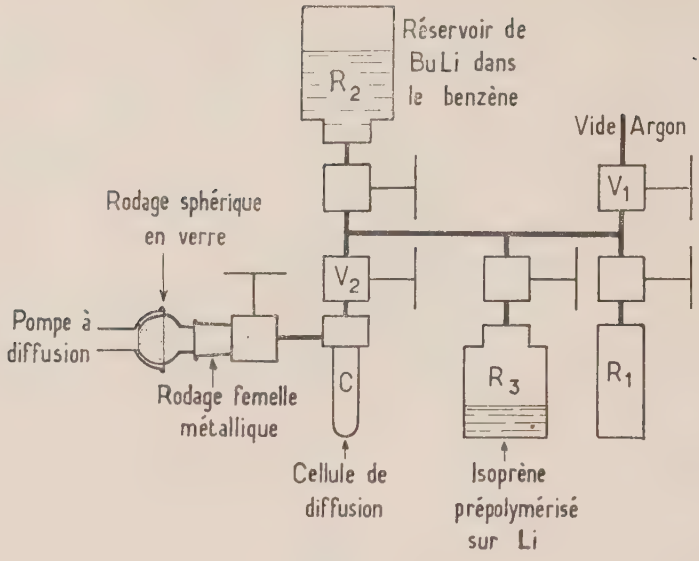


Schéma 19

Remplissage de la cellule de diffusion étanche

T 530. Viscosité en capillaire étanche

L'appareil en verre utilisé est représenté par le schéma 20.

La solution dans l'hexane de macromolécules à extrémités organométalliques se trouve sous pression d'argon dans un réservoir R_1 dont le robinet V_1 est raccordé au robinet V_2, qui ferme le viscosimètre. Le raccord entre la canalisation en acier inoxydable vissée sur le robinet V_2 et le tube de verre du viscosimètre est assuré par collage étanche au moyen d'«Araldite». Par le robinet V_3 le viscosimètre et la canalisation de raccordement sont purgés et mis sous vide. La quantité voulue de solution est ensuite introduite dans le viscosimètre, où elle se rassemble dans le réservoir R_2; R_1 est retiré, et à sa place, un capillaire C_1 en verre collé sur acier, est vissé sur V_2.

Dans la double enveloppe en verre qui entoure le viscosimètre, une circulation d'eau provenant d'un bac de thermostat est assurée par une petite pompe centrifuge. La température est fixée à 25 °C, elle est lue sur un thermomètre, qui grâce à un doigt de gant plonge dans la double enveloppe.

L'appareil est retourné, la boule du viscosimètre se remplit de solution, puis l'appareil est remis dans sa position initiale. Le liquide s'écoule dans le capillaire viscosimétrique de 0,5 mm de diamètre intérieur. Le temps mis pour que la boule se vide est déterminé au moyen d'un chronomètre. Deux repères placés dans des étranglements définissent le volume de la boule. Plusieurs opérations sont ainsi faites. Appelons T_1 le temps moyen d'écoulement. Le temps d'écoulement moyen de l'hexane seul t, a été déterminé au préalable. C étant la concentration pondérale des macromolécules dans la solution, nous prendrons pour la viscosité spécifique l'expression suivante :

$$\eta_{sp_1} \qquad \frac{T_1 - t}{t}$$

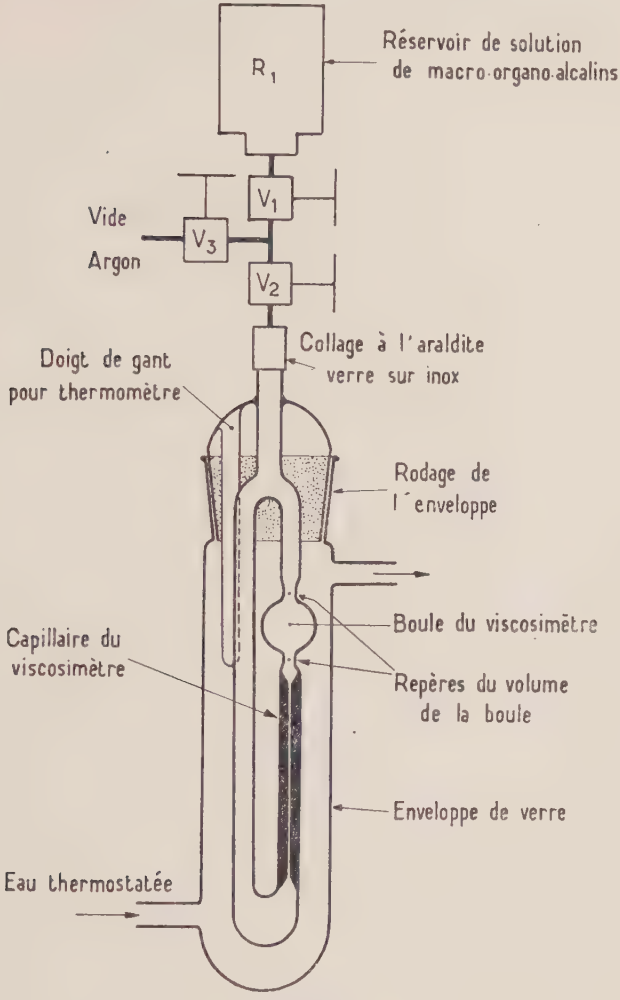


Schéma 20

Viscosimètre à capillaire étanche

Le capillaire C_1 est rempli au moyen d'une seringue hypodermique d'isopropanol. Cet alcool soluble dans l'hexane, détruit instantanément les extrémités organométalliques des macromolécules en solution. V_2 est ouvert légèrement, un peu d'alcool s'écoule dans le viscosimètre qui est sous vide. Par lecture du niveau de l'alcool dans le capillaire C_1 il est possible d'assurer son introduction en petites quantités. Après plusieurs retournements du viscosimètre, un peu d'alcool est encore ajouté, et cette opération est poursuivie jusqu'à décoloration de la solution brun rouge foncé d'organométalliques. Le temps d'écoulement de la solution décolorée est alors déterminé. Une série de mesures donne le temps moyen T_2 et la nouvelle expression de la viscosité spécifique est :

$$\eta sp_2 = \frac{T_2 \quad t}{t}$$

la quantité d'alcool introduite étant extrêmement faible, t temps d'écoulement du solvant seul n'est pas modifié.

La quantité $\rho - 1$ que nous avons adoptée pour évaluer l'association des macromolécules à extrémités organométalliques est :

$$\rho - 1 = \frac{\eta_{sp_1}}{\eta_{sp_2}} - 1 = \frac{T_1 - T_2}{T_2 - t}$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) The Firestone Tire and Rubber Company BF. 1. 157. 468 du 24-8-1956.
(2) The Firestone Tire and Rubber Company BP. 813, 198 du 19-9-1956.
(3) Stavely (F. W.). — *Industrial Engineering Chemistry*, 48, 777, 1956.
(4) Gibbs (C. F.)., Diem (H. F.), Tucker (H.). — *Rubber World*, 136, 706, 1957.
(5) Hsieh (H.), Tobolsky (A. V.). — *J. Polymer Science*, 25, 245, 1957.
(6) Hsieh (H.), Tobolsky (A. V.). — *J. Polymer Science*, 26, 240, 1957.
(7) Kropachev (U. A.), Dolgoplosk (D. A.), Nikolaev (N. I.). — *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 115, 516, 1957.
(8) Morita (H.), Tobolsky (A. V.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 5853, 1957.
(9) Nikolaev (N. I.), Dolgoplosk (D. A.), Kropachev (V. A.). — IX[e] Congrès de Chimie et Physique macromoléculaire de Moscou de janvier 1957. *Rubber Chemistry and Technology*, 33, 636, 1960.
(10) Stearns (R. S.), Forman L. E. — *J. Polymer Science*, 41, 381, 1959.
(11) Tobolsky (A. V.), Rogers (C. E.). — *J. Polymer Science*, 40, 73, 1959.
(12) Tobolsky (A. V.), Rogers (C. E.). — *J. Polymer Science*, 38, 205, 1959.
(13) Kuntz (I.), Gerber (A.). — *J. Polymer Science*, 42, 299, 1960.
(14) Harries (C). — U.S.P. 1, 058, 056 du 4-11-1911.
(15) Harries (C.). — *Ann.*, 383, 213, 1911.
(16) Mathews (R. E.), Strange (E. H.). — *German Pat.*, 249, 868.
(17) Mathews (R. E.). — BP. 24, 790, 1910.
(18) Ziegler (K.), Grimm (H.), Willer (R.). — *Ann.*, 542, 90, 1939.
(19) Alliger (G.), Willis (J. M.), Smith (W. A.), Allen (J. J.). — *Rubber World*, 134, 549, 1956.
(20) The Firestone Tire and Rubber Company. — Rubber World 136, 707, 1957.
(21) Korotkov (A. A.), Pietrovskii (K. B.), Feringer (D. P.). — *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 110, 89, 1956.
(22) Société industrielle Montecatini et Ziegler (K.). — *Belg. Pat.*, 545, 952 du 10-3-1956.
(23) Société industrielle Montecatini, *Belg. Pat.*, 549, 554 du 14-7-1956.
(24) Adams (H. E.), Stearns (R. S.), Smith (W. A.), Binder (J. L.). — *Industrial Engineering Chemistry;* 50, 1507, 1958.
(25) D'Ianni (J. D.), Naples (F. J.), Field (J. E.). — *Industrial Engineering Chemistry*, 42, 95, 1950.
(26) Morton (A. A.), Nflidow (I.), Schoenberg (E.). — *Rubber Chemistry and Technology*, 30, 226, 1957.
(27) Binder (J. L.), Ransaw (H. C.). — *Analytical Chemistry*, 29, 503, 1957.
(28) Richardson (W. S.), Sacher. — *J. Polymer Science*, 10, 353, 1953.
(29) Nelson (K. V.), Poddubnyi (I. Ya). — *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 115, 509, 1957.
(30) Consh (P. J.). — *Rubber Chemistry and Technology*, 33, 975, 1960.
(31) Kern (W.), Braun (D.), Herner (M.). — *Makromolekulare Chemie*, 28, 66, 1958.
(32) Fox (T. G.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1768, 1958.
(33) Okamura (S.), Higashimura (T.), Yamamoto (H.). — *J. Polymer Science*, 33, 510, 1959.
(34) Natta (G.), Dall'asta (G.), Mazzanti (G.), Giannini (U.), Cesca (S.). — *Angewandte Chemie*, 71, 205, 1959.
(35) Sinn (H. J.), Lundborg (C.), Kirschner (K.). — *Angewandte Chemie*, 70, 744, 1958.
(36) Flory (P. J.). — *Principles of Polymer Chemistry*, p. 294, 1953.
(37) Wippler (C.), Scheibling (G.). — *J. Chimie Physique*, 51, 201, 1954.
(38) KF. O'Driscoll, Tobolsky (A. V.). — *J. Polymer Science*, 35, 259, 1959.
(39) Welch (F. J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1345, 1959.
(40) Worsfold (D. J.), Bywater (S.). — *Canadian J. Chemistry*, 38, 1891, 1960.
(41) Korotkov (A. A.), Chesnokova (N. N.), Trukhmanova (L. B.). — *Vysokomolekuljarnye Soedinenija* 1, 46, 1959.
(42) Morton (M.), Bostick (E. E.). — *Rubber and Plastic Age*, 42, 397, 1961.
(43) Kropacheva (E. N.), Dolgoplosk (B. A.), Kuznetsova (F. M.). — *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 130, 1253, 1960.
(44) Lundborg (C.), Sinn (H. J.). — *Makromolekulare Chemie*, 41, 242, 1960.
(45) Lundborg (C.), Sinn (H. J.). — *Makromolekulare Chemie*, 47, 86, 1961.
(46) Spirin (Ya. L.), Polyakov (D. K.), Gantmakher (A. R.), Medvedev (S. S.). — *Vysokomolekuljarnye Soedinenija* 2, 1082, 1960.

(47) Bresler (S. E.), Korotkov (A. A.), Mossevitzky (M.), Poddoubny (I. Ya.). — *J. Technitcheskej Physiki*, 28, 114, 1958.
(48) Lundborg (C.). — *Conférence Bad Nauheim*, 1-4, mai 1960.
(49) Korotkov (A. A.), Shibaev (L. A.), Pyrlcov (L. M.), Aldoshin (V. G.), Frenkel (S. Ya.), — *Vysokomolekuljarnye Soedinenija*, 1, 445, 1959.
(50) Brown (T. L.), Rogers (M. T.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1851, 1957.
(51) Hein (F. R.), Schramm (H. Z.). — *Physik. Chem.*, 151, 234, 1930.
(52) Coates. — *Organometallic Compounds*, p. 7, 1956.
(53) Patat (F.), Sinn (H. J.). — *Angewandte Chemie*, 70, 496, 1958.
(54) Ziegler (K.), Jakob (L.), Wollthan (H.), Wenz (A.). — *Ann.* 511, 71, 1934.
(55) Mark (H.), Eirich (F.). — *J. Coll. Science*, 11, 748, 1956.
(56) Szwarc (M.). — *Makromolekulare Chemie*, 35, 3650, 1960.
(57) Natta (G.), Pasquon (I.), Giachetti (E.). — *Angewandte Chemie*, 69, 213, 1956.
(58) Ziegler (K.), Jakob (L.), Wollthan (H.), Wenz (A.). — *Ann.*, 511, 64, 1939.
(59) Diem (H. E.), Tucker (H.), Gibbs (C. F.). — Abstracts 133 rd Meeting Amer. Chem. Soc. New York Sept 1957 p. 9. Travaux rapportés par Roha (M.). — *Fortschritte der hochpolymeren Forschung*, 1, 533, 1960.
(60) Marshall (Ph. R.), Hunt (H.). — *Journal of Physical Chemistry*, 60, 732, 1956.
(61) Walter (W. C.), Scott (R. L.), Magat (M.). — *J. Am. Chem. Soc*, 68, 1480, 1946.
(62) Ziegler (K.), Colonius (H.), Schäfer (O.). — *Ann.*, 473, 36, 1929.
(63) Ziegler (K.), Kleiner (H.). — *Ann.*, 473, 57, 1929.
(64) Schlenk, Bergmann. — *Ann.*, 463, 1, 1928.
(65) Barnard (D.). — *J. Polymer Science*, 22, 213, 1956.
(66) Mann (F. G.), Purdie (D.). — *J. Chem. Soc.*, 1556, 1935.
(67) Bushuk (W.), Benoit (H.). — *Canadian J. Chemistry*, 36, 1616, 1958.
(68) Altgelt (K.), Schulz (G. V.). — *Makromolekulare Chemie*, 36, 209, 1960.
(69) O'Driscoll (K. F.), Tobolsky (A. V.). — *J. Polymer Science*, 31, 123, 1958.
(70) Morigaki (K.), Kuwuta (K.), Hirota (K.). — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 952, 1960.
(71) Scheibling (G.). — *J. Phys*, 11, 2, 1950.
(72) Daune (M.), Benoit (H.). — *J. Chimie Physique*, 51, 233, 1954.
(73) Sadron (Ch.), Benoit (H.), Daune (M.). — Symposium de Milan-Turin 1954, paru dans la revue *Ricerca Scientifica*, 25, 470, 1955.
(74) Daune (M.), Benoit (H.), Sadron (Ch.). — *J. Polymer Science*, 16, 483, 1955.
(75) Einstein (A.). — *Ann. Physik.*, 77, 549, 1905.
(76) Flory (P. J.). — *Principles of Polymer Chemistry*, p. 606, 1953.
(77) Daune (M.), Freund (L.). — *J. Polymer Science*, 23, 115, 1957.
(78) Pollok (D. J.), Elyash, de Witt (W.). — *J. Polymer Science*, 15, 87, 1955.
(79) Rochow (E. G.), Hurd (D. T.), Lewis (R. N.). — The chemistry of Organo metallic Compounds. p. 54 et 69. John Wiley and Sons New York, 1957.
(80) Morton (M.). — Gordon Conference on Polymers juillet 1960.
(81) Geacintov (C.), Smid (J.), Szwarc (M.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1253, 1961.
(82) Welch (F. J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 6000, 1960.
(83) Bywater (S.). — Symposium sur les Macromolécules. — Montreal, juillet 1961.
(84) Marvel (C. S.), Hartzell (G. E.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 448, 1959.
(85) Erofeev (B. V.), Naumova (S. F.), Tsykalo (J. L.), Zharneko (K. A.). — *Doklady Akad. Nauk. Beloruss.* S.S.S.R., 3, 95, 1959.
(86) Blomquist (A. T.), Kwiatek (J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 2098, 1951.
(87) Ziegler (K.), Späth (E.), Schaaf (E.), Schumann (W.). — *Ann.*, 551, 110, 1942.
(88) Wicklate (J. E.), Short (J. M.). — Philips Petroleum Company U.S.P., 2, 600, 454, du 17-6-1952.
(89) Bailey (W. J.), Golden (H. R.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 4580, 1953.
(90) Bailey (W. J.), Golden (H. R.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 5418, 1954.
(91) Bailey (W. J.), Goessens (J. C.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 2804, 1956.
(92) Nelson (K. V.), Poddubny (I. Ya.), Krupishe (M. A.), Ste'panova (Z. D.). — *Kauchukk i Rezina*, 17, 3, 1958.
(93) Ortlieb (C.). — *Revue Générale Caoutchouc*, 9, 1178, 1956.
(94) Ziegler (K.), Colonius (H.). — *Ann.*, 479, 135, 1930.
(95) Gilman (H.), Haubein (A. H.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1515, 1936.
(96) Sommer (F.). — thèse Berne, 1942.
(97) Zimm (N. H.). — *J. Chem. Phys.*, 16, 1099, 1948.
(98) Ribeyrolles (Ph.). — Thèse Strasbourg, 2 juillet 1960.

Une partie de ce travail a déjà été publiée :

MINOUX (J.) et MARCHAL (J.). — *Comptes rendus*, 250, 3650, 1960.
SINN (V.) et MINOUX (J.). — *Comptes rendus*, 251, 2020, 1960.
MINOUX (J.) et LENG (M.). — *Comptes rendus*, 252, 277, 1961.
MINOUX (J.) et PARROD (J.). — *Comptes rendus*, 252, 2887, 1961.
MINOUX (J.). — *Comptes rendus*, 252, 4163, 1961.
MINOUX (J.), FRANÇOIS (B.) et SADRON (Ch.). — *Makromolekulare Chemie*, 44-46, 519, 1961.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES FONCTIONS VISCOÉLASTIQUES DES POLYMÈRES À L'ÉTAT CAOUTCHOUTEUX

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 19 juin 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. H. VIVIEN.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 19 juin 1962

Pour le Recteur :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université,

M. NEDONCELLE.

IMPRIMERIE NATIONALE. — J. P. 239188